

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Mention Sciences)

PAR

Claude PIOLAT

Ingenieur E.E.I.P.

Première Thèse

MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE D'ECHANTILLONS DE CARBONE PYROLYTIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Mars 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. C. FYRAUD.....

Président

L. FYRAUD.....

L. SICARD.....

M. CHEVRETON...

} *Examineurs*

LYON

1966

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Mention Sciences)

PAR

Claude PIOLAT

Ingenieur E.E.I.P.

Première Thèse

MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE D'ECHANTILLONS DE CARBONE PYROLYTIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Mars 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD.....	<i>Président</i>
L. EYRAUD.....	} <i>Examineurs</i>
L. SICARD.....	
M. CHEVRETON...	

LYON
1966

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET

Doyen

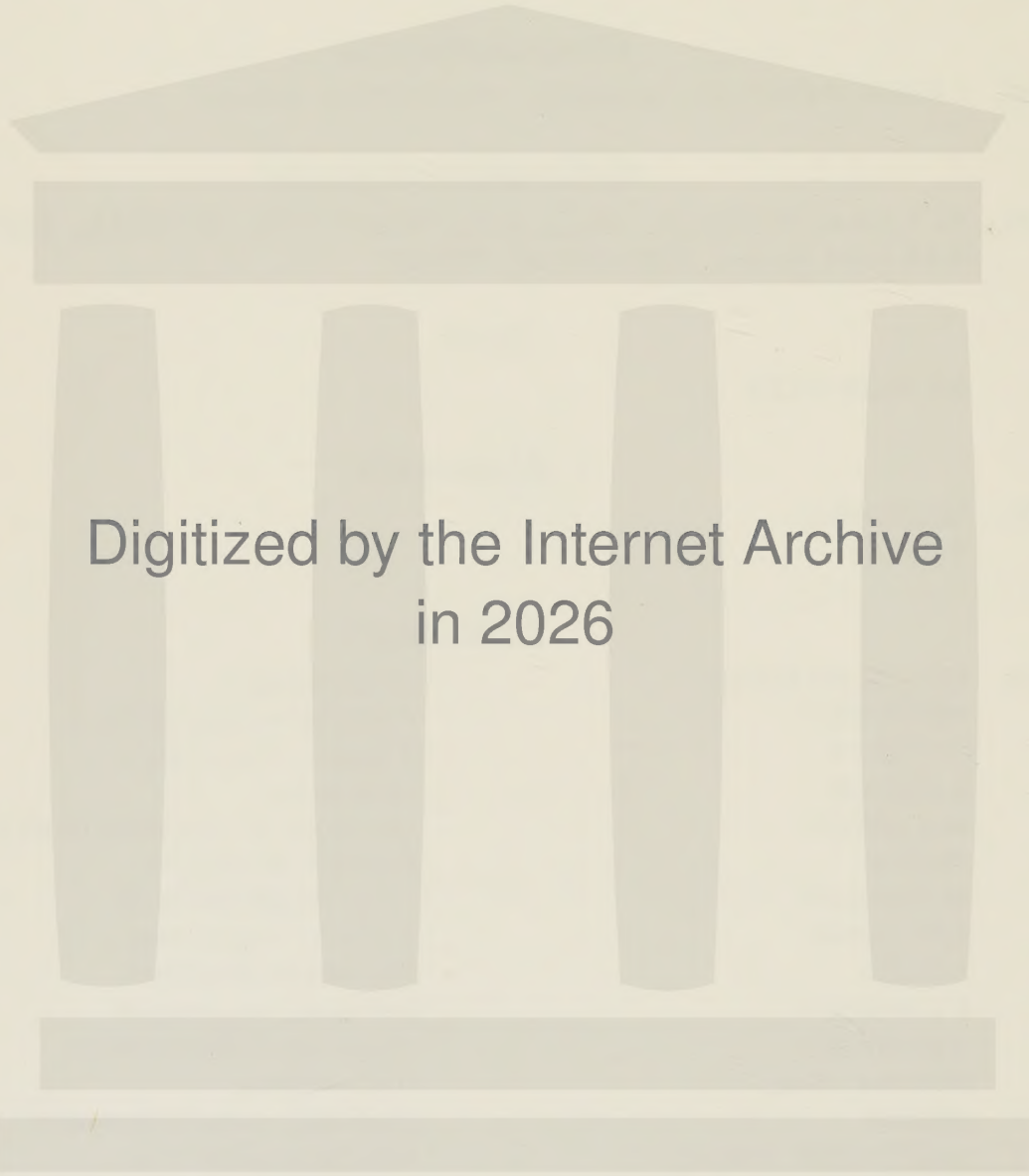
M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0037

Professeurs (Suite)

MM. SARAZIN	Physique nucléaire
BODIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S. P. C. N.

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mlle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Professeurs sans chaire (Suite)

MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique C. P. E. M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
Mlle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C. S. U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mlle LAMOURE	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C. S. U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur C. EYRAUD

en témoignage de mon respect et de ma gratitude

A Monsieur L. SICARD

mon Maître

A ma Mère
à qui je dois tout

A ma Femme
qui a su partager mes soucis

A tous ceux qui me sont chers

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué dans le service de Thermodynamique du Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction de Monsieur L. SICARD, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon (I. N. S. A.), chef de ce service. Je suis particulièrement heureux de pouvoir, ici, rendre hommage à sa grande compétence et lui exprimer ma vive reconnaissance, pour m'avoir prodigué ses éminents conseils à l'occasion de chaque difficulté rencontrée et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je me dois de dire, combien il m'a été agréable de travailler dans l'ambiance dynamique et amicale qu'il sait entretenir au sein de son service.

Qu'il me soit permis de faire respectueusement par à Monsieur le Professeur C. EYRAUD de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans ses laboratoires de recherche, pour m'avoir permis, grâce à son soutien de poursuivre ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse.

Que Monsieur le Professeur L. EYRAUD et Monsieur M. CHEVRETON qui ont bien voulu participer à ce jury, veuillent bien accepter mes vifs remerciements.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à la Société "LE CARBONE LORRAINE" sans laquelle ce travail n'aurait pas été entrepris, pour l'aide matérielle qu'elle m'a accordée.

Je suis reconnaissant à Monsieur G. RODIER du soutien qu'il m'a apporté et des encouragements qu'il m'a prodigués.

N'oubliant pas la collaboration efficace du personnel technique, je remercie celui-ci en la personne de Messieurs GOUX et DE LORENZO.

Enfin que tous mes camarades, qui m'ont apporté fréquemment leur amical concours, en particulier Madame ESCOUBES qui s'est penchée avec beaucoup de courage et de gentillesse sur le délicat problème du dosage de traces de bore dans le carbone, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié sincère.

INTRODUCTION

Le carbone pyrolytique ou pyrocarbone est un matériau polycristallin compact anisotrope, obtenu sous une forme très dense par la décomposition d'un hydrocarbure dans des conditions de pression et de température déterminées.

Bien que celui-ci soit connu depuis longtemps en laboratoire (1), il n'est passé au stade de la fabrication industrielle que depuis quelques années, grâce à l'essor des industries aéronautiques et aérospatiales.

Il présente en effet, outre son haut point de sublimation situé entre 3652 et 3692°C (2) un certain nombre de qualités physiques et mécaniques (3) (4) pour la plupart meilleures à très haute température qu'à la température ambiante.

Sa texture stratifiée décrite dans le premier chapitre, semble lui conférer une anisotropie de vitesse de corrosion par l'air (5) (6) et son anisotropie thermique de l'ordre de 2,5 à 3°K, de l'ordre de 47 à 300°K (7) atteint des valeurs supérieures à 100 vers 1000°K. C'est pourquoi on l'utilise comme bord d'attaque des planeurs de rentrée (8), cône de rentrée ou tuyère (9). On met généralement à profit dans ce cas son anisotropie de conductibilité thermique pour déplacer les contraintes thermiques ou pour isoler thermiquement.

Ses propriétés thermoélectriques sont également exploitées dans la réalisation de couples thermoélectriques, carbone pyrolytique/graphite polycristallin, utilisés à très hautes températures (10) (11).

Mais par suite de sa complexité et de son apparition récente dans l'industrie, ce matériau est encore mal connu et entaché de défauts importants qui limitent ses possibilités. Par exemple, son aptitude au clivage spontané que certains auteurs attribuent à l'anisotropie des dilatations thermiques (12), rend problématique l'obtention de pièces épaisses homogènes.

C'est d'abord au niveau de la fabrication qu'une meilleure connaissance de ce matériau serait profitable, car au cours du dépôt on constate une variation complexe des paramètres cristallins, les variables impliquées étant elles-mêmes nombreuses. Citons par exemple parmi celles-ci : la nature de l'hydrocarbure, celle du four (13) et du support ainsi que la température de dépôt (14), la pression gazeuse, la vitesse de passage des gaz dans le four et la position géométrique du support à l'intérieur du four.

L'intérêt d'une étude de la résistivité électrique du pyrocarbone apparaît donc clairement. Cette grandeur est directement liée à la perfection cristalline de ce matériau. Elle peut constituer un moyen de contrôle efficace du degré de perfection cristalline (15) et de l'homogénéité du dépôt au stade de la fabrication. D'après GROMB (16) celle-ci caractériserait d'ailleurs un pyrocarbone, d'une manière plus précise que sa température de dépôt ou que sa plus haute température de traitement. Cette dernière ne donne pas entière satisfaction en tant que variable de définition du produit étudié (17).

Nous allons voir que l'étude minutieuse de la résistivité électrique du carbone pyrolytique va nous permettre de mettre en évidence une hétérogénéité au sein d'une même plaque de dépôt. Nous tenterons d'ailleurs de donner une explication de l'hétérogénéité constatée selon l'épaisseur en un point donné d'une plaque, car celle-ci paraît cohérente. Mais nous ne donnerons pas pour l'instant d'explication plausible de l'hétérogénéité constatée en divers points d'une plaque.

Les hypothèses qui tentent d'expliquer le phénomène de conduction électrique du carbone pyrolytique sont encore très controversées. Nous pensons que nos résultats quantitatifs peuvent contribuer à l'élaboration d'une solution de ce délicat problème.

L'introduction d'impuretés telles que Silicium, Niobium, Hafnium, Cobalt ou Bore fait varier très sensiblement les propriétés mécaniques du pyrocarbone et son effet sur la résistivité électrique a un résultat spectaculaire. Une partie de cette étude sera donc consacrée à l'étude de la résistivité électrique des pyrocarbones alliés au bore.

Afin de préciser le choix des définitions que nous utiliserons, nous consacrerons un premier chapitre à un bref exposé sur l'état actuel des connaissances sur la structure et la texture du carbone pyrolytique.

Le second chapitre sera consacré à la mesure de la résistivité électrique du pyrocarbone à la température ambiante. Nous tenterons de rattacher les résultats obtenus à la structure du matériau. Nous étudierons enfin les effets de l'introduction du bore sur la résistivité électrique.

Le troisième chapitre intéressera l'étude de la variation de résistivité électrique, depuis la température ambiante jusqu'à des températures de l'ordre de 2000°C, pour des pyrocarbones non alliés.

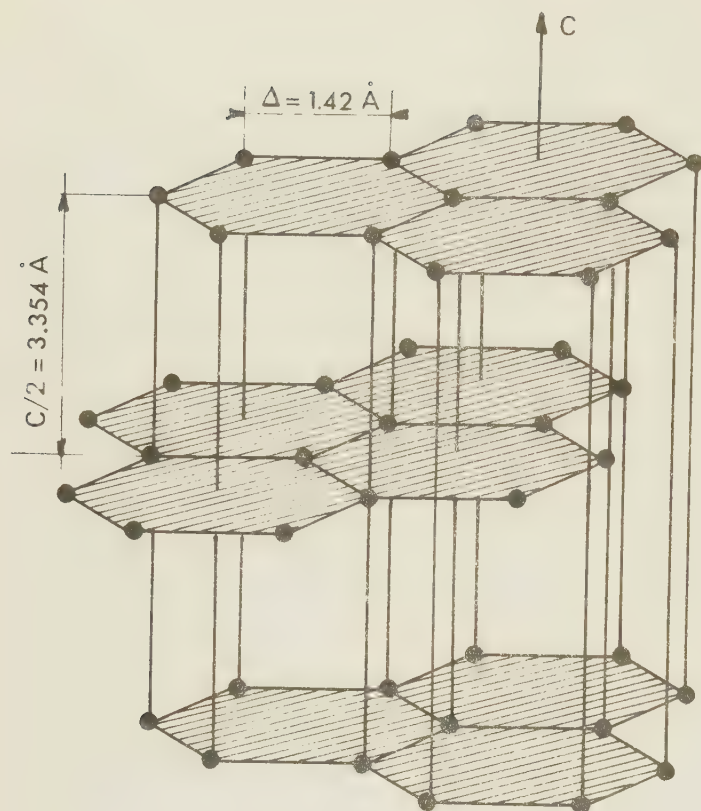
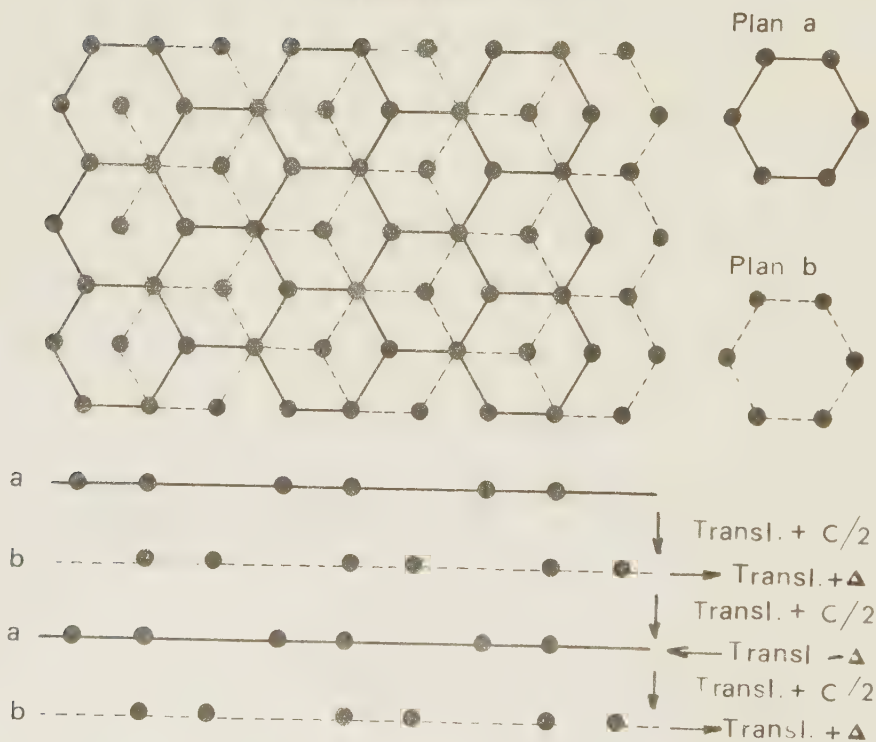


FIGURE N° 1

Structure du Cristal parfait
de Graphite

FIGURE N° 2



CHAPITRE I

A - STRUCTURE DU CRISTAL PARFAIT DE GRAPHITE

Le graphite cristallise le plus souvent dans le système hexagonal, parfois dans le système rhombohédrique.

1°) Forme hexagonale

C'est la plus fréquente. MAUGIN a montré en 1926 que le cristal de graphite pouvait être considéré comme un empilement de couches atomiques planes constituées d'atomes de carbone répartis selon une symétrie hexagonale (figure n°1, p.4). Trois valences seulement du carbone sont utilisées pour des liaisons interatomiques, le quatrième électron faisant partie du fond commun d'électrons π mobiles.

La distance entre deux atomes voisins répartis sur la maille hexagonale est de $1,42 \text{ \AA}$. L'empilement des plans graphitiques est du type ab, ab (figure n°2, p. 4). Leur espacement $c/2$ est constant. On admet actuellement que $c/2 = 3,354 \text{ \AA}$.

La figure n°2 montre que l'on passe d'un plan "a" au plan "b" voisin par une translation verticale $+ c/2$ suivie d'une translation horizontale $+ \Delta$ dans une direction parallèle à un côté d'une maille. On passe ensuite du plan "b" considéré au plan "a" suivant par une translation verticale $+ c/2$ suivie d'une translation horizontale $-\Delta$ dans une direction parallèle à un côté d'une maille. Le mécanisme permettant de passer au plan suivant se poursuit de la même manière avec chaque fois alternance du signe de la translation horizontale.

Dans une maille, trois atomes ont donc chacun deux plus proches voisins situés dans les deux plans voisins (figure n°1, p. 4) à une distance de $3,354 \text{ \AA}$, alors que les trois autres n'ont pas de plus proche voisin dans ces mêmes plans.

Comme l'a montré UBBELOHDE (18) une couche élémentaire peut être comparée à une molécule aromatique géante.

La cohésion entre couches graphitiques est très faible alors qu'elle est très forte entre atomes d'un même plan.

2°). Forme rhomboédrique

Sous l'effet de contraintes mécaniques, la structure hexagonale du graphite peut se transformer en une structure rhomboédrique qui se distingue de la première par le fait que les translations horizontales $+ \Delta$ permettant de passer d'un plan atomique au plan atomique voisin ne changent pas de signe (19).

B - STRUCTURE DES CARBONES

WARREN (20) a montré en 1934 la présence de plans graphitiques dans la structure du carbone.

A notre époque, l'image généralement adoptée est celle d'un assemblage de petits paquets de plans semblables aux couches élémentaires du graphite. Ces plans sont parallèles entre eux mais assemblés d'une manière désordonnée.

Un certain nombre de défauts caractérisent ce type d'empilement que MERING et MAIRE (19) désignent sous l'appellation d'empilement Turbostratique. Les différentes translations, régulières au signe près, permettant de passer d'un plan graphitique au suivant dans le cas du graphite, sont remplacées dans le cas du carbone par des translations horizontales de direction et de grandeur quelconques et par des translations verticales de valeur fluctuante. Les translations horizontales sont généralement compliquées par une rotation autour d'un axe "c" du premier plan. La valeur fluctuante de la translation verticale est généralement supérieure à $3,354 \text{ \AA}$. On caractérise l'espacement entre couches graphitiques d'un carbone par sa valeur moyenne. Pour un carbone tendre chauffé vers 1600°C , l'espacement entre couches est de

3,44 Å avec une fluctuation quadratique moyenne de 0,15 Å environ (19). C'est la plus grande valeur de $c/2$ observée sur les carbones.

Par traitement thermique, certains carbones, tels les carbones tendres, se transforment en graphite, alors que d'autres tels les carbones durs, ne se transforment pas ou que partiellement en graphite. Le mot "graphitisation" désigne ce phénomène de transformation d'un carbone en graphite.

Si P_1 est la probabilité pour deux couches voisines d'être ordonnées entre elles, WARREN (21) suggère de prendre cette valeur pour degré de graphitisation.

Dans les chapitres suivants, nous utiliserons le degré de graphitisation "g" ou $(1 - p)$ préconisé par MAIRE et MERING.

"g" mesure le taux de couches d'épaisseur 3,354 Å (22) et est défini par la relation linéaire :

$$\overline{a}_3 = g a_3 + (1 - g) a'_3$$

dans laquelle

$\overline{a}_3$ = espacement moyen de couches graphitiques dans le carbone considéré

a_3 = espacement des couches dans le graphite soit 3,354 Å

a'_3 = espacement moyen des couches dans un carbone tendre non graphité, soit 3,44 Å

On passe d'ailleurs de g à P_1 (19) par la relation relativement bien vérifiée expérimentalement par MAIRE et MERING et par FRANKLIN

$$P_1 = g^2$$

Nous avons affaire à un carbone entièrement turbostratique si l'espacement moyen des couches est égal à 3,44 Å donc $g = 0$. Nous avons affaire à un carbone entièrement graphité ou à un graphite si l'espacement moyen des couches est égal à 3,354 Å donc $g = 1$. L'espacement entre couches permet donc directement de classer un carbone selon son degré de graphitisation.

Le diamètre apparent L_a et l'épaisseur L_c des paquets de couches élémentaires de carbone, peuvent être reliés par des calculs complexes au degré de graphitisation. Mais dans le domaine intéressant la cristallographie du carbone, les choses apparaissent comme très complexes et les résultats sont souvent contestés. C'est pourquoi nous nous contenterons de notions simples que d'ailleurs nos moyens ne nous permettent pas de discuter.

C - STRUCTURE ET TEXTURE DU CARBONE PYROLYTIQUE

1°) Structure du carbone pyrolytique

Ainsi que le rappelle Madame E. POQUET (23) le carbone pyrolytique possède une structure beaucoup plus proche de celle d'un carbone prégraphitique que de celle d'un graphite. Comme nous le verrons dans le second chapitre, son degré de graphitisation de l'ordre de 0,08 à 0,15 est peu élevé. C'est pourquoi les appellations de "graphite pyrolytique" ou de "pyrographite" encore employées fréquemment, ne paraissent pas justifiées. Le degré de graphitisation du pyrocarbone ne se rapproche de l'unité qu'après des traitements thermiques de l'ordre de 3000°C pour certains auteurs (24) (25) ou de 3500-3600°C pour d'autres (26) (27). Il semble que l'on parvienne plus rapidement à une graphitisation poussée en faisant subir au carbone pyrolytique une recristallisation sous effort de cisaillement selon la direction "a" définie plus loin (28) ou au contraire sous effort de compression selon la direction "c" (29). Il y a néanmoins toujours lieu de faire des réserves sur la perfection du monocristal obtenu, quelle que soit la manière de l'obtenir.

2°) Texture du carbone pyrolytique

Nous utiliserons au long de cet exposé le terme "cristallite" pour désigner un amas compact de plans graphitiques élémentaires, parallèles entre eux et approximativement équidistants. Cette définition se rapproche de celle de GUENTER et CVIKEVICH (30).

Précisons qu'il ne s'agit pas vraiment d'une structure cristalline puisque ces plans graphitiques élémentaires sont turbostratiques et entachés de tous les défauts d'empilement propres aux carbones. En fait, ainsi que le fait remarquer A. MARCHAND (31) "l'existence de véritables cristallites est fort douteuse".

On associe généralement aux cristallites une direction de plan "a" parallèle aux couches élémentaires et une direction "c" perpendiculaire à celles-ci. On peut ainsi définir un diamètre moyen " L_a " pris parallèlement aux plans graphitiques et une épaisseur " L_c " mesurée dans la direction "c" (voir figure n°3 p. 11). L_c est le produit de la distance moyenne entre deux couches voisines par le nombre de couches constituant le cristallite.

Le schéma de la figure n°3, en partie empruntée à STEWARD et COOK (32), représente l'empilement des cristallites. On voit que le carbone pyrolytique présente une orientation préférentielle des cristallites. Ceux-ci sont statistiquement orientés de telle manière que leur direction "c" fasse avec la normale au plan de dépôt un angle faible.

La représentation de cette orientation préférentielle est généralement donnée à l'aide d'une courbe dont chacun des points possède une ordonnée proportionnelle à la fréquence des cristallites orientés selon un angle α représenté par l'abscisse du point considéré (figure n°4 p. 11).

La courbe obtenue, dont l'ordonnée pour $\alpha = \pm 90^\circ$ est généralement non nulle, est une courbe en cloche très représentative de cette orientation préférentielle. Elle est plus ou moins pointue selon que les cristallites sont statistiquement plus ou moins bien orientés.

Pour permettre une comparaison des différentes courbes ainsi obtenues, il est commode d'en déduire un coefficient numérique.

La méthode mise au point par STOVER (33 cité par 34) et fréquemment employée, notamment par GUENTER, KLEIN et CVIKEVICH (34, 35, 36, 37) consiste à comparer la courbe représentative de la fonction $F(\alpha)$ - en prenant la fréquence maximum égale à l'unité (pour $\alpha = 0$) - à la courbe représentative de $\cos^m(\alpha)$. L'exposant "m" serait alors caractéristiques de l'alignement des cristallites. Pour un pyrocarbone non recuit, "m" est de l'ordre de 8 et varie entre 20 et 200 pour un pyrocarbone recuit à 3000°C , pour atteindre des valeurs de l'ordre de 7000 pour un pyrocarbone très orienté, proche du graphite (35).

Quelquesoit le moyen de comparaison entre $F(\alpha)$ et $\cos^m(\alpha)$, il est malgré tout peu probable qu'il y ait coïncidence parfaite entre ces deux courbes.

En France, il semblerait que l'on préfère représenter le degré d'orientation préférentielle du carbone pyrolytique par le paramètre α_{12} défini par Madame E. POQUET (23) (38) comme étant "le nombre de cristallites dont l'angle avec le plan de dépôt est inférieur à 12° et déduit de la courbe $F(\alpha)$ de la manière suivante :

$$\alpha_{12^\circ} = \frac{\int_{-12^\circ}^{+12^\circ} F(\alpha) d\alpha}{\int_{-90^\circ}^{+90^\circ} F(\alpha) d\alpha} = \frac{S_1}{S} \quad (\text{voir figure n}^\circ 4 \text{ p. 11})$$

Au cours de ce travail, nous adopterons le paramètre α_{12° qui nous paraît suffisamment représentatif de l'orientation préférentielle d'un pyrocarbone.

Cette orientation préférentielle donne naissance au sein du pyrocarbone à deux directions privilégiées :

- La direction "c" qui est par extension au niveau des couches de dépôt la direction moyenne des directions "c" des différents cristallites
- La direction de plan "a" perpendiculaire à la direction "c" (figure n°3 page 11)

Ces deux directions sont généralement appelées directions principales.

Les plaques de pyrocarbone présentent une légère courbure (II.B.4° et figure n°14 B page 33). Les faces planes des échantillons prélevés sur ces plaques ne matérialisent donc pas les couches de dépôt. Lors de l'usinage, on peut tailler un échantillon parallélépipédique, présentant deux de ses faces parallèles à un plan tangent à la plaque à l'endroit du prélèvement. Dès lors, on peut attribuer à l'échantillon une direction "c" perpendiculaire aux deux faces considérées, qui n'est autre que la direction moyenne des diverses directions "c" liées aux couches de dépôt (voir figure n°14 A page 33). Par extension également, la direction de plan "a" de l'échantillon sera parallèle à ces deux mêmes faces.

FIGURE N° 3

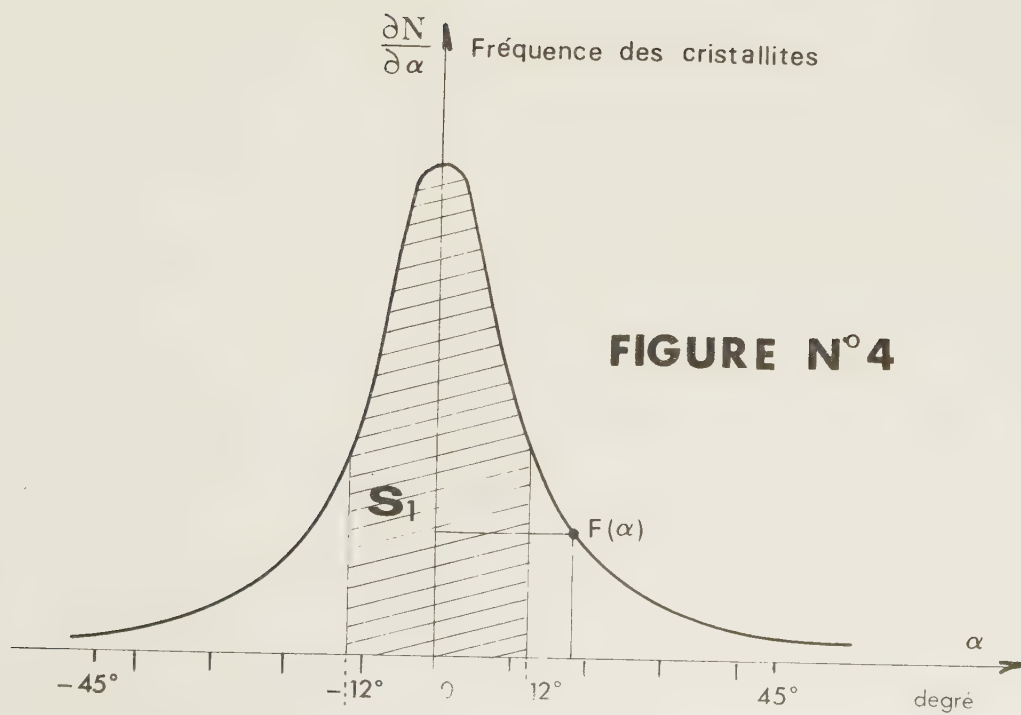
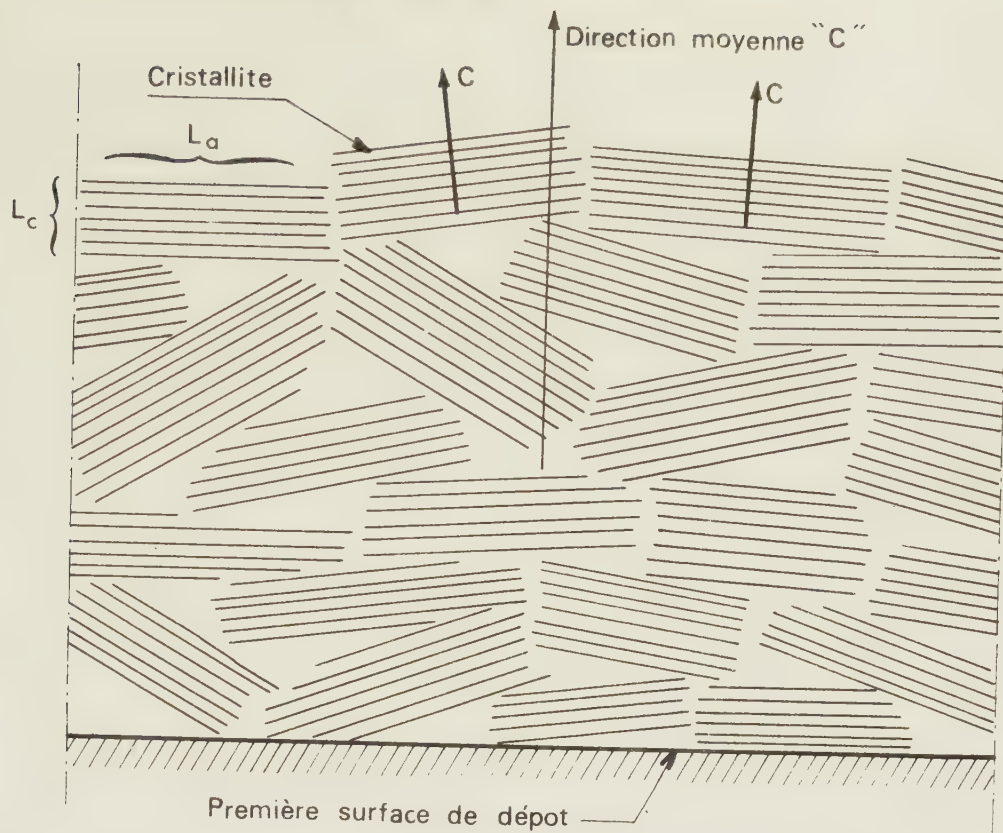


FIGURE N° 4

En bref, nous emploierons donc le terme "direction" dans chaque cas, en spécifiant chaque fois si cette notion s'applique aux cristallites, aux couches de dépôt ou aux échantillons. Par la suite d'ailleurs, dans un but de simplification de langage, nous parlerons simplement de direction "a" en entendant par là : direction de plan "a".

FRANKLIN (39) a étudié en 1951 la croissance des cristallites dans les carbones. Il a mis en évidence dans les carbones graphitables, d'une part une orientation préférentielle des cristallites, moins prononcée mais similaire à celle des pyrocarbones et d'autre part la présence de vides entre les cristallites. Ces vides seraient situés entre les faces perpendiculaires à la direction "c" de ces derniers plutôt qu'entre les faces parallèles à cette direction.

Etant donné la similitude entre ces deux matériaux, on peut également penser qu'il existe des vides entre les cristallites, quoique moins importants du fait de la plus grande orientation préférentielle du carbone pyrolytique. Ceci semblerait effectivement être confirmé par une étude relativement récente de la diffusion aux petits angles par le carbone pyrolytique (40) qui serait due à des vides aussi nombreux que les cristallites et situés entre les plans extrêmes de ceux-ci. Les vides seraient entre autres choses, les principaux responsables du clivage entre couches de dépôt auquel nous avons déjà fait allusion.

En fait on ne peut pas parler de texture du pyrocarbone, sans évoquer celle observée au microscope optique à faible grossissement ou même parfois à l'oeil nu, après avoir poli une face parallèle à la direction "c". Elle présente des cônes appelés cônes de croissance, dont les axes sont parallèles à cette direction "c". Ceux-ci, très caractéristiques des pyrocarbones, sembleraient avoir pour origine des agglomérats ou des grains de noir de différentes grosseurs de l'ordre du micron. A partir de ces derniers s'effectuerait, plus ou moins régulièrement et concentriquement, la croissance du dépôt.

On obtient en général selon les conditions de dépôt deux types de microstructure à l'échelle des cônes :

- Une microstructure dite "mononuclée" ne possédant des germes qu'au niveau des premières couches de dépôt et une microstructure dite "polynuclée" possédant des germes à tous les niveaux du substrat et différant de la première par une régénérescence des cônes à tous les niveaux.

Mais en fait entre ces deux cas limites, tous les types de microstructure sont possibles. La présence de germes à un instant donné dans la phase gazeuse se traduit sur le dépôt par une régénérescence des cônes.

Certains auteurs (41) supposent d'ailleurs qu'en éliminant ces germes de la phase gazeuse, l'on devrait obtenir un pyrocarbone ne présentant aucune microstructure spéciale visible au microscope optique. Si nous avons pu nous procurer un tel matériau, cela aurait présenté pour nous un intérêt considérable, car précisément dans le domaine de la conduction du courant électrique par le carbone pyrolytique, nous sommes réduits faute de mieux, à considérer celui-ci comme un empilement régulier de cristallites. La direction "a" de chacun étant supposée orientée tangentielllement à la surface de dépôt. Or à priori, rien n'est moins certain. Ces mêmes auteurs ont d'ailleurs observé sur des cônes de croissance d'un pyrocarbone déposé à 1200°C, des cristallites dont l'axe "a" a une direction tangente aux calottes sphériques.

Rien n'empêche alors de supposer que l'intérieur des cônes, et également dans un domaine encore plus inconnu, la périphérie de ceux-ci, ont un rôle à jouer dans les différentes propriétés du pyrocarbone. En particulier, c'est le cas de la conduction de l'électricité dans la direction "c", sur laquelle nous reviendrons dans le second chapitre.

CHAPITRE II

RESISTIVITE ELECTRIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE DANS LES DEUX DIRECTIONS PRINCIPALES DU CARBONE PYROLYTIQUE

A - CONSIDERATIONS COMMUNES AUX DEUX DIRECTIONS

1°) Conducteur électrique isotrope

Soit $\vec{E}$ le champ électrique en régime permanent dans un conducteur au point considéré. Supposons ce matériau solide isotrope. Selon la loi d'Ohm, si $\vec{j}$ est le vecteur d'intensité de courant et γ la conductivité :

$$\vec{j} = \gamma \cdot \vec{E}$$

Par ailleurs en régime permanent :

$$\text{rot } \vec{E} = 0$$

On peut donc poser :

$$\vec{E} = - \text{grad } V$$

V étant le potentiel

L'équation de conservation de la quantité d'électricité impose par ailleurs

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0$$

soit $\operatorname{div} (-\gamma \vec{\operatorname{grad}} V) = 0$

si γ est une constante, ceci s'écrit :

$$-\gamma \Delta V = 0$$

En considérant la résistivité électrique ρ

$$-\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) = 0$$

Si nous cherchons les équipotentiellles, celles-ci seront données par la solution générale de cette équation de LAPLACE et les conditions aux limites, sans faire intervenir la résistivité électrique. Ces dernières ne font intervenir que la forme, les dimensions géométriques et le potentiel des équipotentiellles extrêmes.

Si nous ne désirons que la forme des équipotentiellles, ce résultat dépend des équipotentiellles extrêmes, mais non de leur potentiel et également des rapports des dimensions géométriques : similitude des modèles.

2°) Conducteur électrique anisotrope

Dans le cas d'un milieu anisotrope, on peut généraliser la loi d'Ohm en admettant :

- que l'on se limite aux termes du premier ordre, la conductibilité étant fonction de la direction
- que l'anisotropie est la même dans les deux sens d'une même direction (voir à ce sujet la note de Monsieur L. SICARD (49) où les considérations développées s'appliquent à la conduction thermique, mais peuvent s'étendre à la conduction électrique).

Nous prendrons ici :

$$\vec{j} = \mathcal{K} \cdot \vec{E}$$

$\mathcal{K}$ étant un tenseur du second ordre dit tenseur de conductibilité électrique.

En régime permanent l'équation de conservation de la quantité d'électricité donne ici la relation :

$$\text{div} (\mathcal{K} \cdot \vec{E}) = 0$$

or $\vec{E} = - \text{grad } V$ donc

$$\text{div} (\mathcal{K} \cdot \text{grad } V) = 0$$

Prenons $\|\mathcal{K}\| = \|\alpha_{pq}\|$

Si $\mathcal{K}$ est indépendant du point considéré : homogénéité du matériau et équipollence de l'anisotropie, les α_{pq} sont constants.

Comme dans la publication citée, on peut réduire $\mathcal{K}$ à sa partie symétrique.

Si les axes sont principaux pour le tenseur symétrique, tous les termes sont nuls, sauf $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ diagonale du tenseur symétrique.

Il reste donc :

$$\text{div} (\mathcal{K} \cdot \text{grad } V) = \alpha_{11} V''_{xx} + \alpha_{22} V''_{yy} + \alpha_{33} V''_{zz} = 0$$

En désignant par ρ_x, ρ_y et ρ_z les résistivités électriques suivant ces axes pris comme repère, nous aurons :

$$(1) \quad \frac{1}{\rho_x} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho_y} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{1}{\rho_z} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

On peut se ramener au cas de conducteur isotrope en prenant des unités différentes sur les trois axes et en posant :

$$X = x \sqrt{\rho_x}$$

$$Y = y \sqrt{\rho_y}$$

$$Z = z \sqrt{\rho_z}$$

D'où l'équation

$$\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} = 0$$

Dans le cas du carbone pyrolytique, la direction "c" étant celle d'un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, on prend pour direction OZ l'axe "c". On aura alors $\rho_z = \rho_c$

Dans un plan perpendiculaire à l'axe "c" $\rho_x = \rho_y = \rho_a$
l'équation (1) devient

$$(2) \quad \frac{1}{\rho_a} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) = 0$$

C'est le cas d'un conducteur plan isotrope.

3°) Choix d'une méthode

La résistivité électrique de notre matériau présente une anisotropie marquée. Le rapport des coefficients atteint 10^3 . Afin de bien séparer chacun des effets des deux directions principales, deux types d'échantillons de dimensions différentes seront nécessaires. L'un destiné aux mesures dans la direction "a", l'autre dans la direction "c".

Toute méthode comporte une part d'erreur systématique. Un changement du procédé de détermination peut faire varier cette erreur dans un sens difficilement prévisible. Pour écarter cette difficulté, nous avons tenu à n'en pas changer lors du passage de l'étude dans la direction "a" à l'étude dans la direction "c". Le dispositif choisi doit de plus, être adaptable à haute température sur les mêmes échantillons. Nous avons envisagé plusieurs méthodes.

Les procédés de mesure de la résistivité électrique sans contact avec l'échantillon sont nombreux et présentent précisément l'intérêt d'éliminer les résistances de contact parasites généralement mal définies. Citons parmi ceux-ci :

a) La méthode du type à induction à courant continu décrite par DELAPLACE et HILLAIRET (42). Elle consiste à placer un échantillon dans un champ magnétique uniforme. A la suppression de ce champ, des courants de Foucault qui tendent à s'opposer à sa disparition, prennent naissance dans l'échantillon. La loi de décroissance du flux magnétique permet de déterminer la résistivité électrique du matériau.

b) Une autre méthode (43) utilise un générateur à fréquence variable pour exciter deux enroulements émetteurs identiques parcourus par le même courant, auxquels sont associés deux enroulements récepteurs. On place l'échantillon entre un enroulement émetteur et un enroulement récepteur. Il s'en suit une différence de courant entre ces deux enroulements qui permet de calculer la résistivité électrique du matériau étudié.

c) Citons encore une autre méthode d'induction décrite par ZIMMERMAN (44) : un enroulement dans le champ duquel est placé l'échantillon constitue une branche d'un pont à courant alternatif. La branche adjacente est constituée par une impédance $R + j L \omega$ calibrée. Les deux autres branches sont des résistances pures égales. La variation d'induction due à l'introduction de l'échantillon dans le champ de la bobine de la première branche, lue à l'équilibre sur la deuxième branche, permet de déterminer la résistivité électrique de l'échantillon.

L'anisotropie du carbone pyrolytique empêche l'utilisation de tels procédés de détermination de la résistivité électrique. En effet, dans toute position de l'échantillon pour laquelle il n'y a pas concordance de la direction "c" et de la direction du champ magnétique, les lignes de courant induit intéresseront simultanément les deux directions principales. Dès lors il ne sera pas possible de séparer avec précision les effets dûs à la direction "c" de ceux dûs à la direction "a".

Le principe très connu de la méthode des pointes, décrite par de nombreux auteurs : LAPLUME (45), KENNEDY (46) pour des petits échantillons, WASSCHER (47) et RUSH (48) pour des conducteurs anisotropes, n'a pas été adopté. Il aurait en effet présenté dans l'étude de la variation de résistance en fonction de la température, l'inconvénient de ne pas utiliser des lignes de champ électrique parallèles à l'une ou l'autre des directions principales, suivant l'étude de la direction "a" ou celle de la direction "c". Dans ces conditions, il aurait été mal aisé, sinon impossible de séparer le phénomène dans la direction "a" du phénomène dans la direction "c".

Une seule possibilité s'offrait alors à nous, celle d'un barreau prismatique considéré comme infini, parcouru longitudinalement par un courant I . Les surfaces équipotentiellles sont alors, selon le but des essais, des plans perpendiculaires à la direction "a" ou "c" choisie. Connaissant la distance "d" et la différence de potentiel V entre deux plans équipotentiels, l'intensité I et la section S du barreau, on en déduit aisément la résistivité par la formule de la loi d'Ohm appliquée à un conducteur cylindrique infini

$$(3) \quad \rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{d}$$

La difficulté d'application réside surtout dans l'obtention d'un champ uniforme, c'est-à-dire d'équipotentiellles planes.

B - RESISTIVITE ELECTRIQUE DANS LA DIRECTION "a"

1°) Echantillon et contacts électriques

Nous avons utilisé des échantillons de 50x10x1 mm. Le courant électrique traverse ceux-ci dans le sens de la longueur.

Les premiers essais effectués à l'aide de l'appareillage décrit plus loin, sur des échantillons nus serrés à leurs extrémités entre deux plateaux de cuivre par lesquels arrivait le courant, se révélèrent non reproductibles. Nous avons rapidement été amenés à effectuer par électrolyse des dépôts conducteurs d'argent ou de cuivre sur les deux faces d'extrémités choisies parallèles à la direction "c" de l'échantillon.

Le rôle de ces dépôts est de remplir parfaitement toutes les aspérités des surfaces en contact afin d'augmenter considérablement celles-ci par rapport au cas de l'échantillon nu. Mais ni le cuivre, ni l'argent déposés par électrolyse ne "mouillent" les pyrocarbones. Nos dépôts n'adhérant pas parfaitement aux extrémités de l'échantillon, se séparaient de celui-ci. Ils ne pouvaient en aucun cas reprendre leur place primitive et de ce fait ne pouvaient plus jouer leur rôle.

Afin de lier mécaniquement à l'échantillon la pellicule conductrice, nous avons fait déborder notre dépôt sur les faces latérales du barreau (voir figure n°5 p. 23) réalisant ainsi un contact que nous désignerons par "contact en capuchon".

Ce type de contact impose aux extrémités du barreau des équipotentiels non planes. Il est alors prévisible que, s'éloignant d'une extrémité de celui-ci en se dirigeant vers son milieu, nous rencontrons des surfaces équipotentiels gauches, dont la courbure ira en diminuant. En effet, pour des raisons de symétrie, le milieu du barreau est le seul endroit où nous sommes certains de trouver un plan équipotentiel perpendiculaire à son axe longitudinal. Mise à part cette certitude, nous n'avons aucun autre renseignement simple. Nous avons donc tenté de localiser la zone du barreau, à l'intérieur de laquelle celui-ci est, avec une certaine approximation, assimilable à un conducteur infini et judiciable de la formule (3).

2°) Méthode analogique

Par une méthode analogique, nous avons essayé d'évaluer la distance minimum de la première surface équipotentielle pouvant être considérée comme plane, à l'extrémité de l'échantillon, ceci en considérant la forme et les dimensions de celui-ci, ainsi que la profondeur "p" du capuchon conducteur enrobant ses extrémités.

L'étude que nous avons faite au début de ce chapitre montre qu'un conducteur anisotrope peut se ramener à un conducteur isotrope, en prenant sur les trois axes des unités convenables. Nous avons vu également, qu'à condition de conserver la similitude des modèles dans le cas d'un conducteur isotrope, la forme des équipotentiels ne dépendait ni de la résistivité de celui-ci, ni de la valeur des équipotentiels imposées.

Dans le cas d'un conducteur anisotrope parallélépipédique rectangle, dont les axes d'anisotropie sont parallèles aux trois dimensions du parallélépipède, il suffit, pour se ramener à un conducteur isotrope, de multiplier ses dimensions géométriques par des facteurs convenables.

Nous allons maintenant observer la forme des traces des surfaces équipotentiellles sur deux sections droites longitudinales d'un échantillon situées dans deux plans de symétrie. En effet la déformation maximum des surfaces équipotentiellles a lieu dans ces plans, car les capuchons conducteurs imposent des équipotentiellles planes sur les faces de l'échantillon.

a) Cas d'un plan perpendiculaire à la direction "c"

Dans le cas du pyrocarbone, l'équation (2) montre que les plans perpendiculaires à la direction "c" peuvent être assimilés à des conducteurs plans isotropes. Nous supposons que notre matériau est assez homogène pour que cette hypothèse soit justifiée.

Dans ces conditions, pour avoir une idée de la forme des traces des surfaces équipotentiellles sur une section longitudinale perpendiculaire à la direction "c", nous avons découpé dans une feuille de papier rhéographique un modèle rectangulaire de dimensions proportionnelles à celles de la section considérée située dans un plan de symétrie. Nous avons laissé sur le modèle, des rebords figurant les capuchons conducteurs, également proportionnels aux dimensions de ceux-ci, sur lesquels nous avons effectué un dépôt d'argent (voir figure n° 6 p.23). Un générateur de tension continue stabilisée impose une différence de potentiel entre les deux extrémités argentées du modèle rhéographique. Un voltmètre électronique permet de mesurer la différence de potentiel entre une équipotentielle imposée et un point de la feuille, matérialisé par l'extrémité d'une pointe de touche. On recherche ainsi point par point les équipotentiellles. Cette méthode est précise. Chaque point d'une équipotentielle est défini avec une précision de 5/10 mm autour du point repéré, sur une feuille de 500 x 100 mm.

Nous avons ainsi effectué plusieurs essais en faisant varier la profondeur "p" du capuchon. Les figures n° 7 à 10 page 24 montrent les résultats obtenus lorsque p varie entre 5 et 2 mm. Une surface rectangulaire présentant deux axes de symétrie, nous n'avons représenté sur ces graphiques qu'un quart du plan.

FIGURE N°5

Forme des contacts électriques

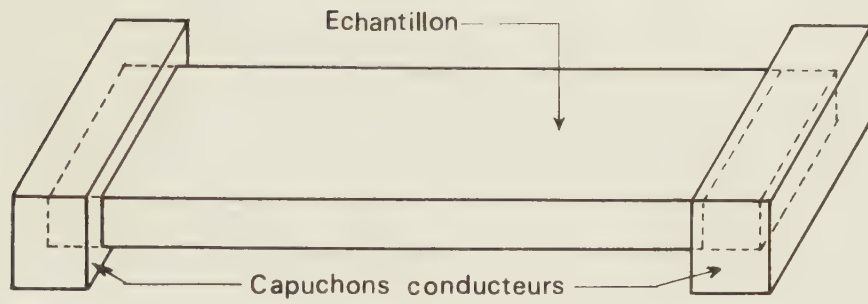


FIGURE N°6

Méthode rhéographique : Appareillage

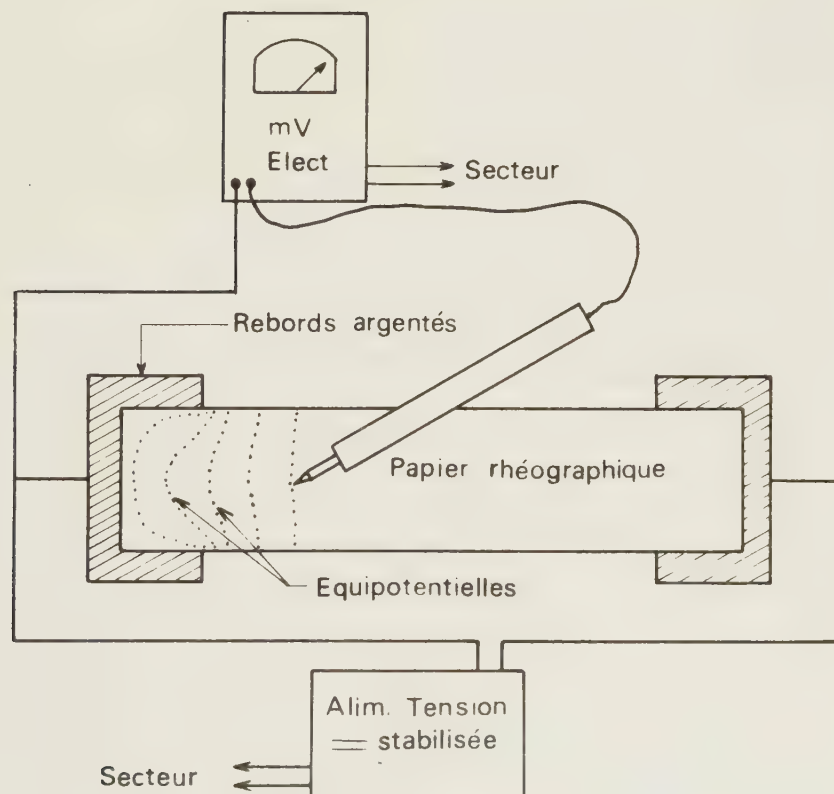


FIGURE N°7

$p = 5 \text{ mm}$
Rebord Argenté

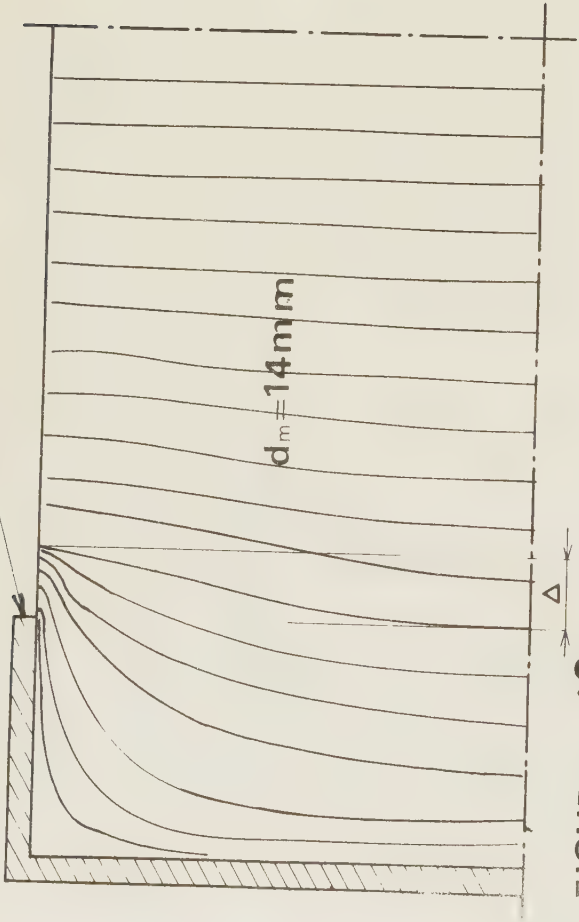


FIGURE N°8

$p = 4 \text{ mm}$
Forme des Equipotentiellles

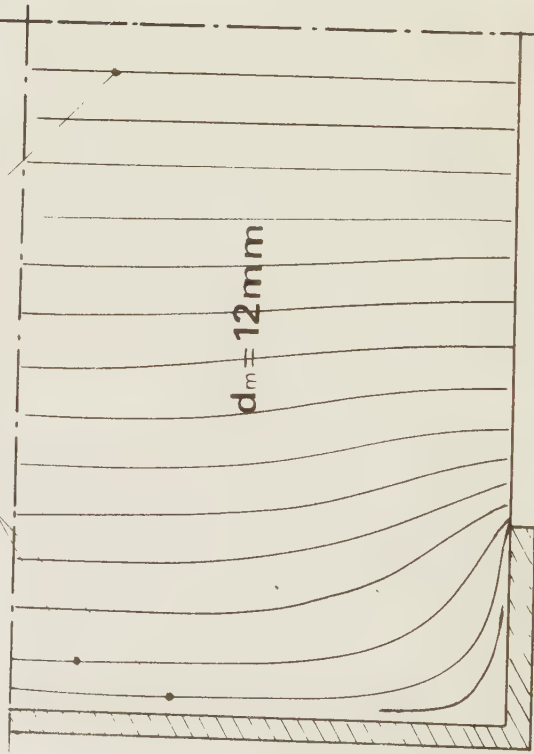


FIGURE N°9

$p = 3 \text{ mm}$

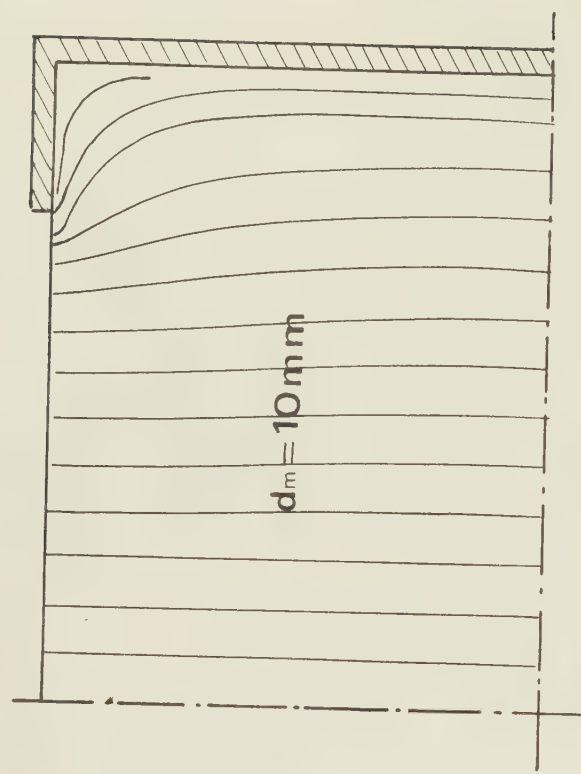
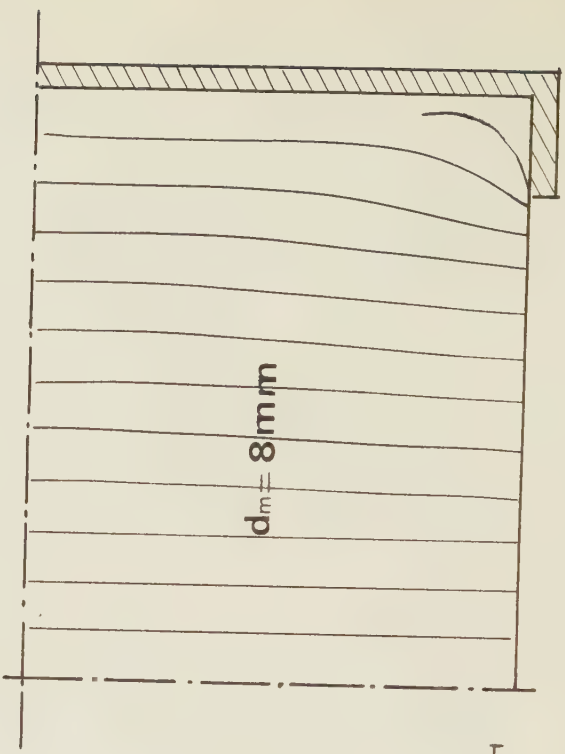


FIGURE N°10

$p = 2 \text{ mm}$



20mm
20 mm
ECHELLE

Résultats de la Méthode Rhéographique

Dans le plan considéré, chaque équipotentielle peut être comprise entre deux droites parallèles perpendiculaires à l'axe longitudinal, qui lui sont tangentes (voir figure n° 7 p. 24). Soit Δ , la distance de ces deux droites. Quand on s'éloigne de l'extrémité en se dirigeant vers le milieu du modèle, Δ décroît. Nous admettrons que la courbure des équipotentiellles est négligeable lorsque ces deux droites sont pratiquement confondues ($\Delta < 0,5$ mm).

Soit dans un plan choisi parallèle à la direction "a" :

- Dm(a) : la distance minimum de la première surface équipotentielle pouvant être considérée comme plane à l'extrémité la plus proche de l'échantillon.
- p : la profondeur du "capuchon"
- A : la largeur de la section considérée de l'échantillon.

Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau suivant :

p mm	p/A A = 10 mm	Dm (a) en mm	figure correspondante
5	1/2	14	n° 7
4	2/5	12	n° 8
3	3/10	10	n° 9
2	1/5	8	n° 10

TABLEAU N° 1

On voit que pour un échantillon de 50 x 10 mm, Dm (a) varie de 14 mm à 8 mm pour des capuchons variant entre 5 mm et 2 mm de profondeur.

La figure n° 11 page 28 représente la forme des surfaces équipotentiellles à l'extrémité d'un échantillon de carbone pyrolytique dont les capuchons n'intéresseraient que les côtés parallèles à la direction "c".

Dans ce cas et en supposant que les propriétés électriques soient homogènes dans la direction "a", le tableau n°1 nous donnerait la distance du premier plan équipotentiel perpendiculaire à l'axe longitudinal du barreau, à l'extrémité la plus proche, en fonction de la profondeur du capuchon.

b) Cas d'une section longitudinale parallèle à la direction "c"

Dans un tel plan nous n'avons plus isotropie électrique, puisque les résistivités électriques ρ_c dans la direction "c" et ρ_a dans la direction "a" diffèrent.

On peut se ramener au cas isotrope en multipliant la dimension du modèle rhéographique parallèle à la plus grande résistivité électrique ρ_c par un coefficient proportionnel au rapport

ρ_c/ρ_a , par exemple : $a \sqrt{\rho_c/\rho_a}$, à condition de multiplier la

dimension du modèle rhéographique parallèle à la direction de la plus faible résistivité électrique ρ_a par a . On ramène ensuite chaque point du modèle rhéographique en supposant que l'ordonnée correspond à la direction de ρ_c et l'abscisse à la direction de ρ_a à des axes correspondants à la réalité en multipliant l'ordonnée du modèle par $(a \sqrt{\rho_c/\rho_a})^{-1}$ et l'abscisse par a^{-1} .

Pratiquement il n'est pas nécessaire d'avoir recours aux mêmes essais que dans le cas d'un plan perpendiculaire à la direction "c". Il suffit de remarquer dans le tableau n°1 que D_m varie dans le même sens que le rapport p/A . Ceci provient du fait que quand p/A décroît, la contribution de p au potentiel d'un point du plan devient de moins en moins importante devant la contribution de A (pour une même longueur de l'échantillon). Or quand p augmente, la courbure d'une même équipotentielle tend à s'accroître alors que quand p diminue, cette courbure tend également à diminuer. On constate d'ailleurs ce phénomène sur les figures n°7 à n°10 et à la limite, puisque quand $p = 0$ donc $p/A = 0$, nous retrouvons bien des équipotentielles planes dans tout le plan.

Effectuons un rapide calcul dans le cas qui nous intéresse, pour un échantillon de $50 \times 10 \times 1$ mm, possédant un capuchon de 2 mm de profondeur.

Sur l'échantillon nous aurons :

$$p = 2 \text{ mm}$$

$$A = 1 \text{ mm (plan longitudinal parallèle à la direction "c")}$$

Sur le modèle rhéographique en prenant $a = 1$

$$p = 2 a = 2 \text{ mm}$$

$$A = a \sqrt{\epsilon_c / \epsilon_a} = 31,624 \text{ mm}$$

Donc dans le cas d'un plan longitudinal parallèle à la direction "c", nous aurons pratiquement $p/A = 1/16$. Cette valeur est inférieure à celle obtenue dans le cas du plan perpendiculaire à la direction "c" pour lequel nous avons $p/A = 1/5$. Si l'on admet que D_m varie dans le même sens que p/A , nous aurons donc toujours pour un même échantillon l'inégalité suivante :

$$D_m (c) \leq D_m (a)$$

Si les rebords des "capuchons" n'intéressaient que les faces perpendiculaires à la direction "c" des échantillons, $D_m (c)$ représenterait la distance minimum de la première surface équipotentielle pouvant être considérée comme plane à l'extrémité de l'échantillon.

d) Superposition des deux cas évoqués

Superposons les deux cas évoqués. Partant de l'extrémité d'un échantillon et se dirigeant vers son milieu, on constate :

- A partir d'une certaine distance $D_m (c)$ de l'extrémité, l'influence des rebords des "capuchons" perpendiculaires à la direction "c" devient négligeable.

- A partir de la distance $D_m (a)$ l'influence des rebords des "capuchons" parallèles à la direction "c" devient à son tour négligeable.

Cela revient à dire qu'à partir de la distance $D_m (a)$ donnée par le tableau n°1 (dans le cas de nos échantillons), l'influence des fonds plats des "capuchons" devient prépondérante.

Les deux premiers plans situés chacun à cette distance $D_m (a)$ des extrémités délimitent alors théoriquement une zone à l'intérieur de laquelle les plans équipotentiels sont parallèles entre eux. Dans cette zone les lignes de courant seraient donc parallèles aux faces longitudinales du barreau et la densité de courant uniforme.

FIGURE N° 11

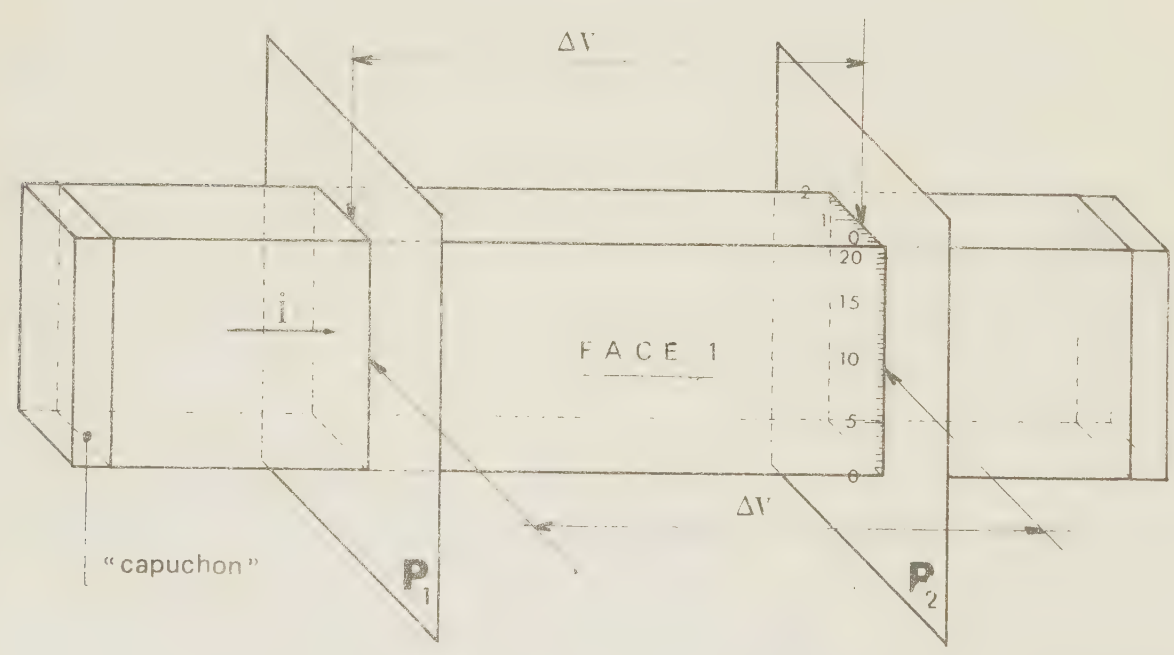
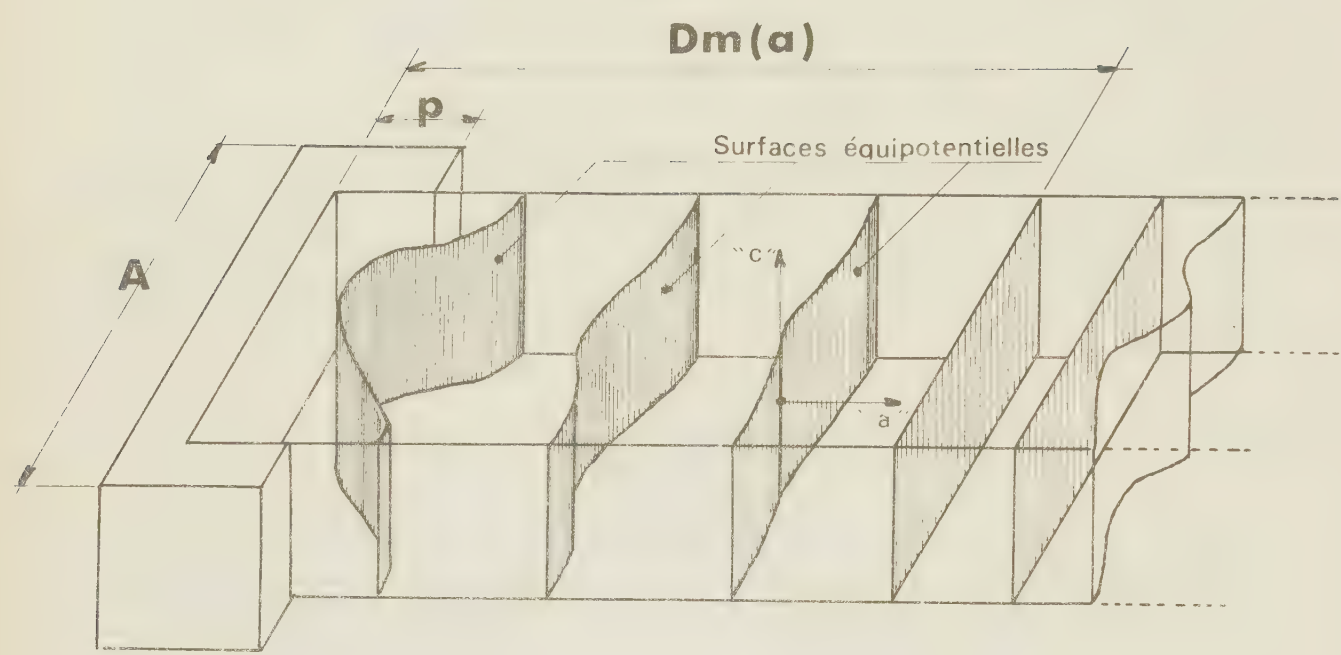


FIGURE N° 12

En pratique, le dépôt d'argent en "capuchon" effectué sur nos échantillons de $50 \times 10 \times 1$ mm possède une profondeur de 1 mm seulement. Ceci nous laisse théoriquement une zone de mesure supérieure à $50 - 2 \times 8 = 34$ mm (voir tableau n°1)

Nos pointes de mesure de la différence de potentiel sur les faces de nos échantillons sont distantes de 20 mm seulement.

3°) Vérification de la trace des surfaces équipotentielles sur les faces latérales d'un échantillon

Les traces des surfaces équipotentielles sur les faces latérales d'un échantillon devraient matérialiser des arêtes de parallélépipèdes rectangles. Nous avons voulu le vérifier en procédant de la manière suivante : autour d'un échantillon, parallèlement à son axe longitudinal, nous avons appliqué deux pointes en contact avec les périmètres définis par l'intersection de deux plans P_1 et P_2 perpendiculaires à l'axe longitudinal (voir figure n°12 p.28) entre lesquelles nous avons mesuré la différence de potentiel.

En conservant le courant constant à l'intérieur de l'échantillon, nous aurions dû ainsi suivre les traces de deux plans équipotentiels et de ce fait vérifier que la différence de potentiel entre nos deux pointes restait constante.

Nous avons procédé à plusieurs manipulations sur des échantillons différents, en constatant chaque fois un phénomène identique. Nous allons tenter de l'expliquer en décrivant un essai assez représentatif.

Dans ce type d'expérience, nous avons choisi des échantillons de dimensions suivantes : $160 \times 20 \times 2$ mm. Le courant continu régulé de 2 A arrivait par deux extrémités cuivrées en "capuchon". La distance entre pointes (symétriques par rapport au milieu de l'échantillon) était de 50 mm (voir figure n°12 p.28). Les résultats de mesures sont consignés dans le tableau n°2. Les cotes notées en millimètres ont chaque fois pour origine une arête du barreau. Elles croissent positivement en tournant autour de l'axe longitudinal toujours dans le même sens (voir figure n°12 p. 28).

FACE I (sommet des cones)		FACE II // sens "c"		FACE III (base des cônes)		FACE IV // sens "c"	
cotes mm	ΔV mV	cotes mm	ΔV mV	cotes mm	ΔV mV	cotes mm	ΔV mV
1 mm	11,77	0,4	11,80	1	12,01	0,4	12,02
3	11,77	0,8	11,83	3	12,02	0,8	11,98
5	11,72	1,2	11,93	5	12,01	1,2	11,90
7	11,78	1,6	12,01	7	12,02	1,6	11,82
10	11,76			10	12,02		
13	11,76			13	12,03		
15	11,75			15	12,02		
17	11,70			17	12,02		
19	11,68			19	12,04		

TABLEAU II

Nous constatons :

- que ΔV peut être considérée, aux erreurs de mesure près comme constante le long de la face I. La dispersion maximum autour de la valeur moyenne de 11,74 mV n'est que de 0,51%.

- une croissance de ΔV sur la face II, au fur et à mesure que l'on se rapproche de la face III, c'est-à-dire quand on progresse de la première vers la dernière couche de dépôt.

- que ΔV est à nouveau constante sur la face III. La dispersion maximum autour de la valeur moyenne de 12,025 mV n'est que de 0,12%.

- une décroissance de ΔV sur la face IV, au fur et à mesure que l'on progresse vers la face I, symétrique de la croissance observée sur la face II.

Entre les faces I et III distantes de 2 mm, nous observons une croissance de ΔV de 2,42 %. Ceci nous a conduit à penser à une configuration des surfaces équipotentiellles à l'intérieur de l'échantillon, du type de celle schématisée sur la figure n°13 p. 33.

Par ailleurs, nous avons constaté que la variation de ΔV , d'une face à l'autre, est d'autant plus prononcée que l'échantillon est plus épais. C'est ce qui nous a conduit à opérer sur des échantillons de 1 mm d'épaisseur seulement. De plus, afin de mesurer une différence de potentiel moyenne entre les différentes faces, nous avons ceinturé nos échantillons par deux petits anneaux conducteurs situés sur deux sections droites. On élimine ainsi le phénomène que nous venons de constater en établissant deux équipotentiellles moyennes. Ce procédé permet à la méthode d'être reproductible, quelle que soit la position de nos pointes de mesure de ΔV sur ces anneaux.

4°) Influence de la courbure des plaques sur la répartition des lignes de courant à l'intérieur du barreau

Les plaques rectangulaires de carbone pyrolytique sur lesquelles nous avons prélevé nos échantillons, mesuraient quelques dizaines de centimètres de longueur, environ une dizaine de centimètres de largeur et seulement quelques millimètres d'épaisseur. Elles présentaient une certaine courbure de l'ordre de 125 cm dans le sens de la longueur et de 30 cm dans le sens de la largeur, due aux contraintes mécaniques apparaissant au cours du refroidissement. Pour des raisons d'usinage, nos échantillons présentent des faces planes (fig. 14-A p. 33). Ils ne sont donc, de ce fait, pas exactement taillés selon la direction "a" naturelle des couches de dépôt, qui varie en raison de la courbure des plaques et probablement aussi de la courbure des calottes sphéroïdales de dépôt en cône.

Etant donné la forte anisotropie des résistivités électriques, il est légitime de supposer que les lignes de courant sont tangentes aux couches de dépôt. En négligeant l'influence des surfaces sphéroïdales, seul un échantillon taillé exactement selon la courbure des plaques (fig. 14-B) nous permettrait d'avoir des lignes de courant parallèles entre elles, c'est-à-dire une densité uniforme dans le barreau.

En effet, pour un tel échantillon, la direction "a" des couches de dépôt serait parallèle aux faces longitudinales ; alors que dans le cas de l'échantillon parallélépipédique, rien n'indique à priori que les lignes de courant suivront des chemins parallèles aux faces du barreau. Si tel est le cas, la densité de courant ne sera pas uniforme à travers une quelconque section droite du barreau.

Remarquons d'ailleurs que la résistance d'un échantillon du type (A) est supérieure à celle d'un échantillon du type (B), toutes choses égales d'ailleurs. Une ligne de courant traversant l'échantillon du type (A) ne serait pas constamment parallèle à la direction "a" des couches de dépôt. Elle subirait de ce fait l'influence de la direction "c" 1000 fois plus résistante que la direction "a".

On voit qu'une bonne mesure de résistivité électrique dans la direction "a" d'un tel matériau cumulerait deux exigences incompatibles :

- D'une part un échantillon le plus long possible pour avoir le minimum d'erreur sur l'estimation de la longueur et pour se placer le plus possible dans le cas d'un échantillon de longueur infinie.

- D'autre part le plus court possible afin d'éliminer l'influence (si elle existe) de la courbure des surfaces de dépôt.

Les dimensions de nos échantillons correspondent à un compromis entre ces deux exigences.

Nous allons maintenant essayer de montrer que l'influence de la courbure des plaques n'est pas à l'origine de la déformation des plans équipotentiels à l'intérieur de l'échantillon.

Dans les conditions de l'expérience décrite précédemment, soit α l'angle que fait une surface équipotentielle que nous supposons plane, située à 25 mm du milieu du barreau, avec la direction "c" attachée à celui-ci.

Sur la figure n°15 A p. 34, recherchons la position des points BB' entre lesquels nous aurions la même différence de potentiel qu'entre deux points AA' situés dans le même plan longitudinal parallèle au sens "c" sur la face opposée. Si les surfaces équipotentielles étaient planes, AB et A'B' représenteraient les traces dans ce plan longitudinal de deux plans équipotentiels à l'intérieur du barreau.

FIGURE N° 13

Forme des surfaces équipotentiellles

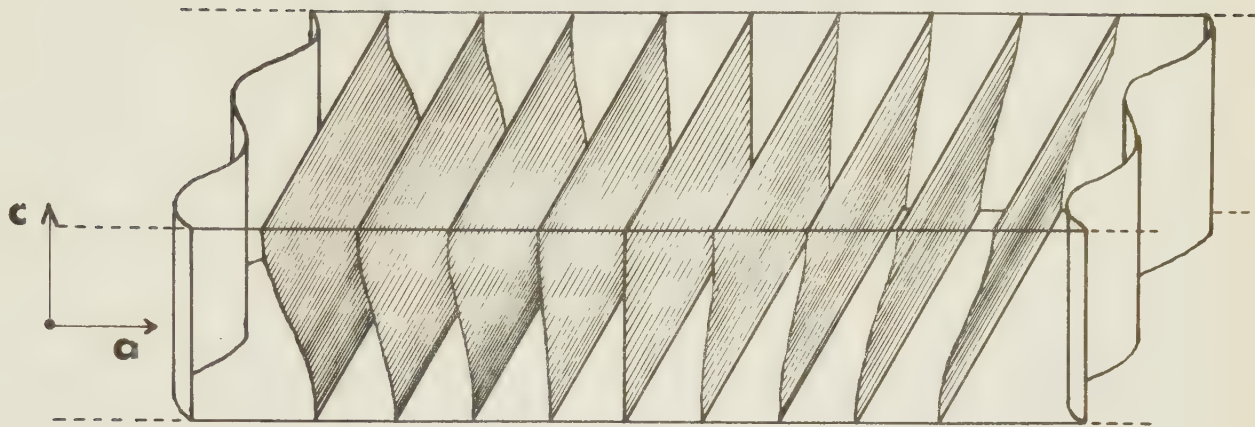


FIGURE N° 14

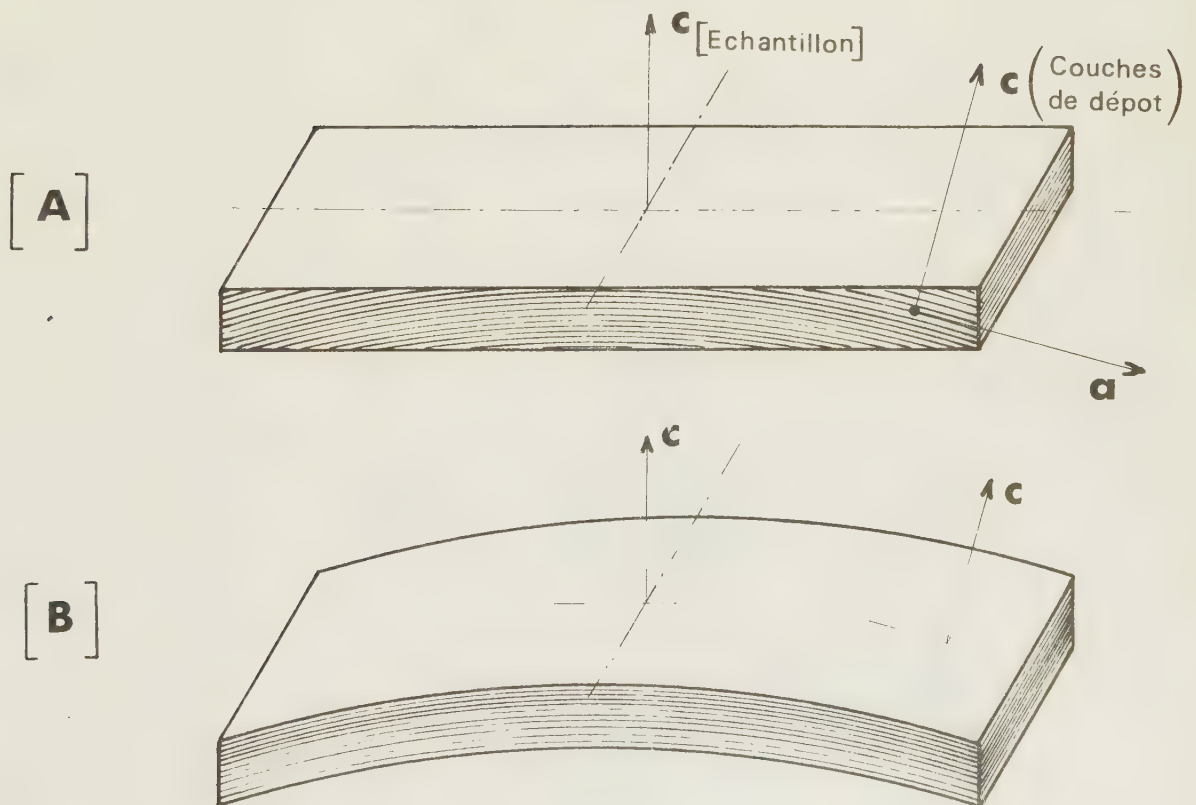


FIGURE N° 15

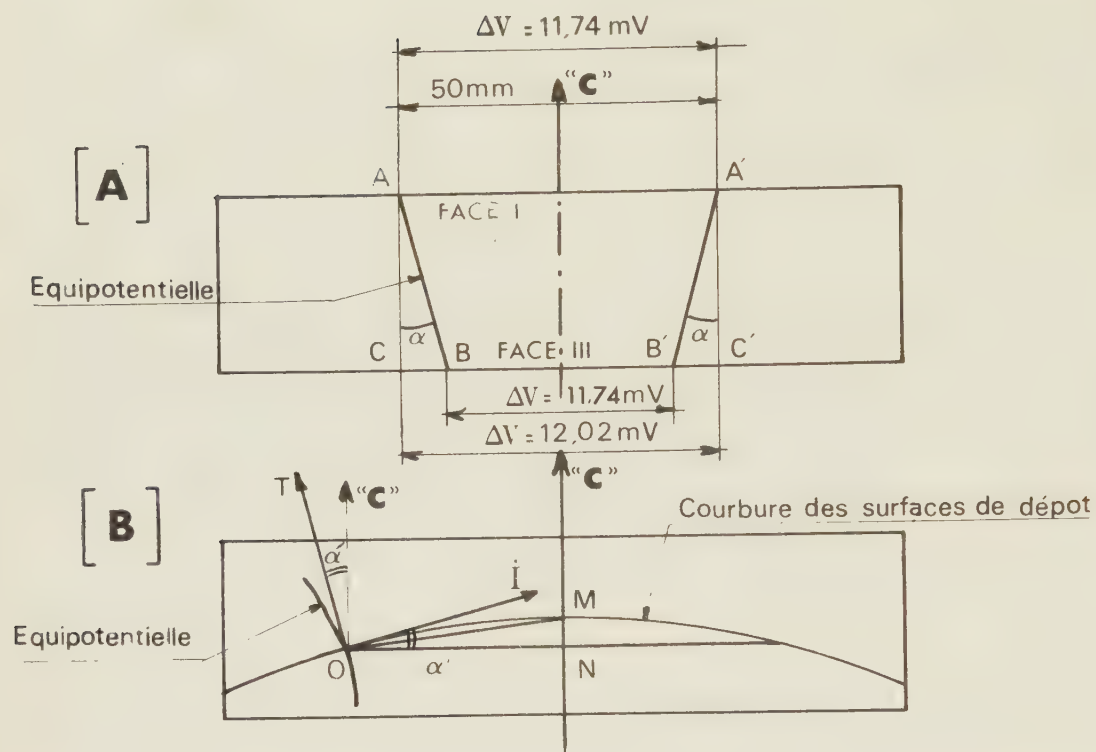
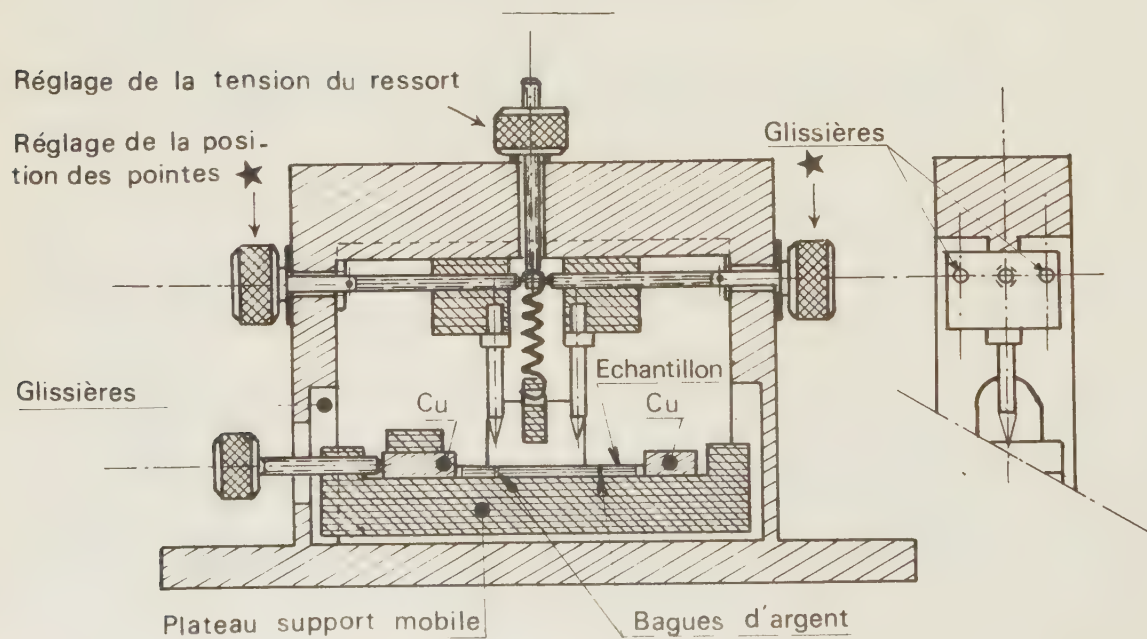


FIGURE N° 16

Appareillage de mesure de ρ_a



La moyenne des différentes valeurs de ΔV mesurées sur la face I entre deux points distants de 50 mm était :

$\Delta V_{\text{moy.}} = 11,743 \text{ mV}$. Dans des conditions identiques, nous avons mesuré sur la face opposée : $\Delta V_{\text{moy.}} = 12,021 \text{ mV}$. Une règle de trois nous permet de déduire la distance BB' pour laquelle :

$V_B - V_{B'} = 11,743 \text{ mV}$. On trouve : $BB' = 48,843 \text{ mm}$. Le triangle ABC nous permet d'écrire :

$$\text{tg } \alpha = \frac{BC}{AC} = 0,2867 \quad \text{d'où} \quad \alpha = 16^\circ 30' \text{ environ}$$

Supposons d'une part que les lignes de courant sont parallèles aux couches de dépôt et d'autre part que le vecteur intensité est pratiquement normal à l'équipotentielle passant par le point O de la figure n°15-B.

A l'intérieur du triangle MNO, nous avons :

$$\widehat{\text{MON}} = \frac{\alpha'}{2}$$

Pour $ON = 25 \text{ mm}$, nous avons mesuré sur une plaque, $MN = 0,8 \text{ mm}$ donc :

$$\text{tg } \frac{\alpha'}{2} = 0,032 \quad \text{d'où} \quad \alpha' = 4^\circ \text{ environ}$$

Nous voyons de suite que si cet effet existe, il n'est pas suffisant pour expliquer l'angle des plans équipotentiels avec la direction "c" de l'échantillon.

5°) Préparation des échantillons et dispositif expérimental

a) Echantillon

Les échantillons nous ont été fournis par la Société "LE CARBONE LORRAINE".

Dimensions : $50 \times 10 \times 1 \text{ mm}$

Usinage : rectifiés sur les six faces

Tolérances : $\pm 1/100 \text{ mm}$

Après un nettoyage sérieux au trichloréthylène, les échantillons sont recouverts d'un vernis cellulosique isolant laissant à découvert l'emplacement des capuchons et deux bandes transversales de 1/10 mm de large. Les emplacements de ces réservations sont déterminés à l'aide d'un appareillage de précision. Les bandes matérialisent la trace sur les quatre faces latérales de deux sections droites situées à 15 mm des extrémités. L'échantillon est ensuite argenté dans un bain électrolytique à base de cyanure d'argent avec une anode d'argent, sous une intensité de l'ordre de 10 mA/cm². La régularité du dépôt ayant une importance sur la qualité de l'argent déposé, le courant traversant l'électrolyte est régulé. Le dépôt d'argent effectué, le vernis cellulosique est alors ôté à l'acétone et l'échantillon est prêt pour la mesure.

b) Support échantillon

Un dispositif permet de serrer l'échantillon entre deux plateaux de cuivre par lesquels arrive le courant (voir figure n°16 p. 34).

Deux pointes mobiles servant à la mesure de ΔV viennent appuyer avec une pression constante sur les deux anneaux d'argent, lorsque le plateau support, guidé par deux glissières verticales, est rappelé dans sa position haute par un ressort.

c) Appareillage et précautions nécessaires en cours de mesure

Le schéma représenté sur la figure n°17 p.37 montre les divers appareils utilisés. Le courant continu est fourni par une alimentation TACUSSEL GCR 202 stabilisée en intensité. Afin d'éliminer les fluctuations du réseau, celle-ci est alimentée en courant alternatif à travers un régulateur de tension DRUSH C.M.S. 225, ainsi que l'alimentation FONTAINE 5010 qui fournit la tension continue régulée au potentiomètre.

Un potentiomètre P 12 AOIP avec une pile étalon 2706 W permet de mesurer ΔV en éliminant la résistance entre pointes et anneaux d'argent.

Toutes les cosses sont calorifugées afin d'éviter les forces électromotrices parasites d'origine thermoélectrique, dues aux mouvements d'air dans la pièce.

FIGURE N° 17

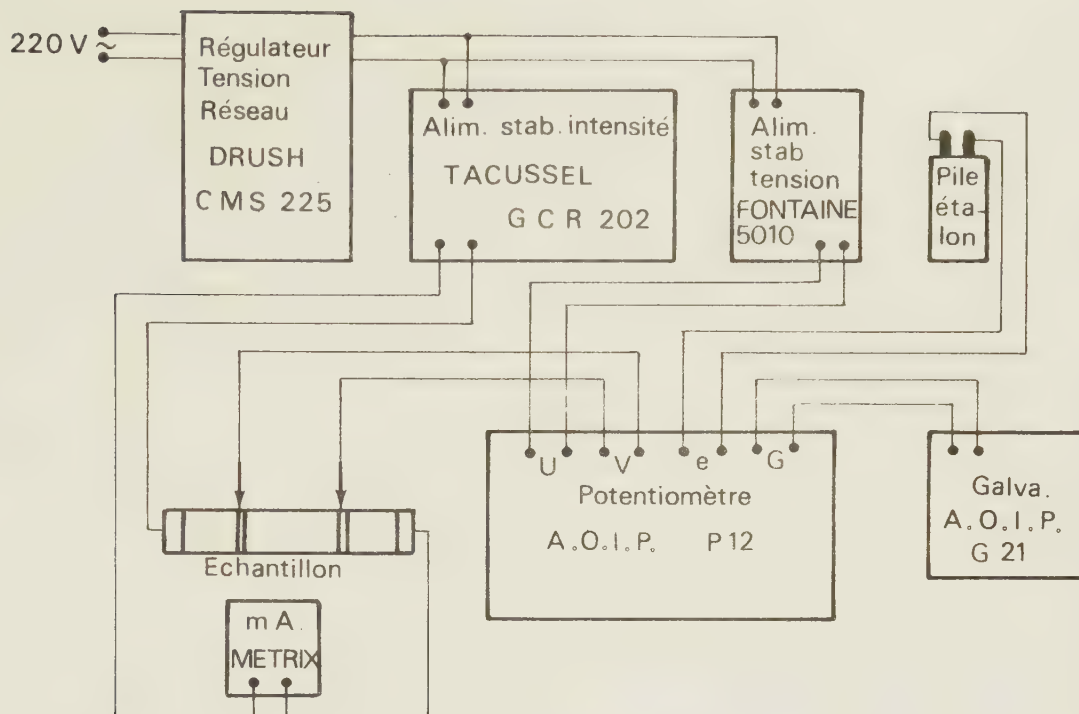
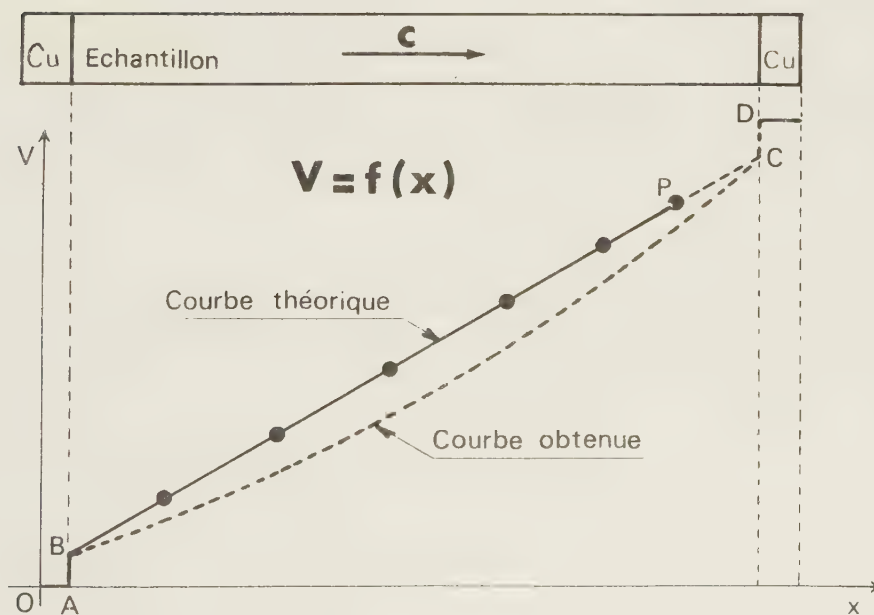


FIGURE N° 18



Un milliampèremètre METRIX 477 mesure le courant traversant l'échantillon.

A chaque échantillon une double mesure est effectuée en inversant le sens du courant afin d'éliminer les éventuelles forces électromotrices parasites qui pourraient naître dans les contacts ou dans le matériau étudié. Cette précaution supplémentaire s'est d'ailleurs avérée le plus souvent superflue, l'inversion du sens du courant ne modifiant même pas le quatrième chiffre lu sur le potentiomètre. L'intensité de 1 ampère qui traverse l'échantillon n'élève pas sa température d'une manière appréciable.

6°) Erreur et reproductibilité

A partir de la formule

$$(3) \quad \rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{d}$$

nous pouvons calculer l'erreur relative sur l'appréciation de ρ

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta d}{d}$$

L'erreur de mesure globale faite avec le potentiomètre AOIP P 12 est la somme d'un grand nombre d'erreurs partielles (50) qui dans le cadre de nos mesures n'excèdent pas 0,05 %.

L'intensité est mesurée à l'aide d'un milliampèremètre METRIX 477 de classe 1,5 sur un cadran de 160 divisions. L'erreur instrumentale maximum s'élève donc à 2,4 %. Nous négligerons l'erreur de lecture car nous avons coïncidence de l'aiguille et du trait.

L'erreur sur la section, la largeur et l'épaisseur étant données à 1/100 mm près s'élève donc à 1,1 %. L'erreur sur la distance entre anneaux d'argent (d) est donnée par la précision d'un pied à coulisse soit 5/100 mm, donc sur 20 mm l'erreur relative sera de 0,25 %.

L'erreur relative globale maximum sera donc

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 3,8 \%$$

Des essais de reproductibilité ont été effectués de la manière suivante :

Plusieurs échantillons ont été essayés, désargentés et réargentés 10 fois de suite. Nous avons chaque fois déterminé la résistivité électrique que ceux-ci présentaient dans les mêmes conditions de mesures. L'écart maximum de la valeur la plus défavorable avec la moyenne arithmétique déduite des 10 mesures pour chaque échantillon était inférieure à 1,3 % (1,27 %). A condition toutefois de prendre toutes les précautions que nous venons de décrire.

L'intérêt de ces mesures de reproductibilité est de montrer que l'influence de l'argenture sur la reproductibilité des résultats dans le sens "a" est négligeable.

7°) Résultats obtenus et orientation des recherches

Les premiers résultats consignés dans le tableau n°3 page 40 concernent des échantillons prélevés en des endroits quelconques des plaques III, XV, XVI à XXII déposés à des températures semblables (entre 1900 et 2100°C). Ils montrent une dispersion notable des valeurs et ne présentent donc qu'un intérêt relatif.

Nous avons tenté de trouver une explication plausible à cette dispersion. Nous avons cherché en même temps les raisons pour lesquelles les surfaces équipotentielles à l'intérieur de l'échantillon ne sont effectivement pas des plans parallèles entre eux, dans un espace où l'on devrait théoriquement trouver les conditions du barreau de longueur infinie. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique de la valeur de la résistivité électrique du carbone pyrolytique, en fonction de la position géométrique de l'échantillon par rapport à la plaque de dépôt, dont il est issu.

Nous avons obtenu des informations cohérentes lorsque nous avons prélevé des échantillons en un même endroit d'une même plaque, mais à des niveaux différents. Précisons de suite que nous appellerons niveau A, B, C, D ... les niveaux considérés des premières couches de dépôt (sommet des cônes de croissance) : niveau A, aux dernières couches de dépôt (base des cônes de croissance), dans l'ordre niveau B, C ou D.

Réf. plaque	position/ niveau	ρ sens "a" $10^{-6} \Omega \text{ cm}$	Réf. plaque	position/ niveau	ρ sens "a" $10^{-6} \Omega \text{ cm}$
III	?	500,4	II	A	468,5
XV	?	417,2		B	546,2
XVI	?	497,2		C	561,5
XVII	?	402,9	IV	A	420,5
XVIII	?	413,4		B	535,1
XIX	?	438,8		C	585,0
XX	?	485,6		D	609,0
XXI	?	435,7	* V	A	731,3
XXII	?	441,9		B	495,8
* XIII	A	738,4		C	534,0
* XIV	B	709,8	VI	A	443,6
* I	A	461,9		B	484,9
	B	397,5		C	512,5
	C	401,1		D	538,2
	D	409,3	VII	A	477,6
	E	417,0		B	519,3
	F	428,3		C	544,3

TABLEAU III

Réf. plaque	Position/ niveau	sens "a" 10^{-6} cm
VIII	A	441,5
	B	471,0
	C	527,7
IX	A	451,6
	B	493,1
	C	587,6
X	A	490,8
*	B	586,4
	C	536,1
	D	551,1
XI	A	464,4
	B	515,2
	C	517,8
	D	535,7
XII	A	455,7
	B	481,7
	C	537,0

Tableau III (suite)

* Voir les remarques notées sur ces échantillons. (page suivante)

Remarques sur certaines valeurs du tableau n°3

XIII et XIV : deux plaques non recuites déposées à 2000°C. Nous verrons plus tard que cela explique les fortes valeurs trouvées.

I (A) : échantillon rayé longitudinalement

V (A) : échantillon clivé localement

X (B) : échantillon clivé localement

Pratiquement nous procédons comme suit : une éprouvette de 50 x 10 mm est taillée dans une plaque, présentant ainsi l'épaisseur totale de la plaque. Cette éprouvette est ensuite découpée selon des plans perpendiculaires à la direction "c" de la plaque à l'endroit considéré, en plusieurs échantillons de 1 mm d'épaisseur.

Bien que nous ne puissions pas exactement situer le niveau d'un échantillon par rapport à la première couche de dépôt, nous sommes certains de l'ordre A, B, C ou D dans lequel ces échantillons ont été taillés. Nous avons repéré ces échantillons par un premier chiffre correspondant à des références de plaque, suivi d'une lettre correspondant au niveau auquel il a été prélevé.

Toutes les plaques étudiées ont été déposées entre 1900°C et 2100°C et sont de fabrication connue, à l'exception de la plaque I provenant de la Société SUPERTIME (U. S. A.).

Les résultats sont portés dans le tableau n°3. Mis à part les quelques résultats douteux portant sur les échantillons I.A, V.A et X.B, on constate que la résistivité électrique dans la direction "a" n'est pas la même à tous les niveaux en un endroit déterminé d'une plaque. D'une manière générale la résistivité augmente en même temps que le niveau auquel elle est mesurée s'éloigne des premières couches de dépôt pour s'approcher des dernières. Malheureusement, la difficulté à situer exactement le niveau par rapport à l'épaisseur primitive de la plaque, ne nous permet pas de conclure à une croissance régulière. Nous ne pouvons que constater que pour certaines plaques, cette croissance est de l'ordre de 7,7 % entre les niveaux A et F de l'échantillon I, alors que pour d'autres, elle atteint 44,8 % entre les niveaux A et D de l'échantillon IV.

8°) Origine de la variation de résistivité électrique entre différents niveaux d'une plaque de pyrocarbone

Plusieurs effets peuvent intervenir pour faire varier la résistivité électrique en différents endroits d'une plaque et par suite, plusieurs hypothèses peuvent être faites.

a) Supposons d'abord qu'à l'intérieur du four, le gradient de température selon l'épaisseur d'une plaque de dépôt varie dans le temps. Cette variation pourrait avoir son origine conjointement dans la forte anisotropie des conductivités thermiques du pyrocarbone et dans l'augmentation d'épaisseur de la plaque qui pourraient déplacer les zones chaudes.

La structure dépend de la température de dépôt (51) et la résistivité électrique est liée à la structure. Cela nous conduit bien à une variation de résistivité électrique au sein d'une même plaque. UBBELOHDE a étudié les variations de résistivité électrique du pyrocarbone en fonction de sa température de dépôt. De ses courbes (52) nous pouvons déduire avec une certaine approximation que la résistivité électrique varie environ entre 300.10^{-6} et $700.10^{-6} \Omega \text{ cm}$ quand la température de dépôt varie entre 2100 et 1900°C.

Livrons nous à un rapide calcul. En supposant qu'au cours du dépôt de la plaque, les premières couches soient déposées à 2100°C et qu'au bout d'un certain temps, les plaques ayant atteint une certaine épaisseur, les dernières couches de dépôt soient déposées vers 2050°C. La courbe d'UBBELOHDE nous donne pour cette température de dépôt une résistivité électrique proche de $480.10^{-6} \Omega \text{ cm}$ au lieu de $300.10^{-6} \Omega \text{ cm}$ pour 2100°C. L'augmentation de résistivité électrique est alors de l'ordre de 60%. Or, avec cette hypothèse, la fluctuation maximum de 44,8 % de la résistivité électrique que nous avons constatée sur l'échantillon IV ne correspondrait qu'à une différence de température de dépôt de 37°C entre les premières et les dernières couches de dépôt. Sur 2100°C ceci ne représente qu'une variation de température de 1,7 %. Cette variation est de l'ordre de grandeur de la précision que l'on est en droit d'attendre d'une mesure de température dans les conditions de dépôt.

b) On sait que la structure d'un carbone chauffé à une température inférieure à sa température de dépôt, ne subit pas de transformations appréciables. Les transformations de structure n'apparaissent que pour des températures de traitement supérieures à celles de dépôt.

Nous ne possédons aucune indication valable sur les éventuelles transformations d'un carbone demeurant un long temps à sa température de dépôt. On peut cependant supposer que celui-ci subit une réorganisation lente du réseau cristallin.

Si cette supposition était justifiée, les premières couches de dépôt restant à leur température de dépôt pendant toute la durée de l'opération (plusieurs jours) seraient alors mieux organisées que les dernières, qui ne séjournent pas dans le four, sinon pendant le refroidissement de celui-ci.

Nous avons tenté de relier la variation de résistivité électrique dans la direction "a" selon l'épaisseur, à la durée du séjour de la plaque de dépôt à l'intérieur du four. Nous avons ainsi observé que la plaque IV qui a séjourné 101 heures à la même température de dépôt, présente une variation de résistivité électrique selon l'épaisseur, supérieure à celle des autres plaques qui n'ont séjourné que 50 à 60 heures dans le four. Mais le manque de connaissance de la position exacte de nos échantillons, par rapport au niveau de la plaque, ne nous permet pas de conclure que ce phénomène joue un rôle important.

En fait, il n'est pas possible avec les moyens dont nous disposons de faire un choix entre ces deux hypothèses. On peut d'ailleurs penser que la réalité correspond à une action simultanée des deux effets. Quoi qu'il en soit, cette variation de résistivité électrique devrait correspondre à des variations du réseau cristallin du pyrocarbone à divers niveaux de son épaisseur, ce que nous avons cherché à vérifier.

9°) Relation entre les mesures de résistivité électrique et les mesures des différents paramètres cristallins

Des mesures des paramètres g ou $(1 - p)$ (taux de graphitisation), L_c (épaisseur des cristallites), L_a (diamètre apparent des cristallites) et α_{12} (taux d'orientation des cristallites) ont été effectuées par diffraction aux rayons X sur nos échantillons IV, VI et XI de la manière suivante (53) :

a) pour $(1 - p)$ et L_c sur la raie 00.2 du carbone, la face de dépôt étant placée parallèlement au faisceau RX, L_c étant déterminé par la formule de SCHERRER.

b) pour L_a sur la raie 10.0 du carbone, la face de dépôt étant disposée perpendiculairement au faisceau RX, par comparaison à des courbes théoriques établies suivant la méthode de WARREN-MERING.

c) pour α_{12} : compteur immobilisé sur le maximum de la raie 00.2 , l'échantillon tournant suivant l'axe du goniomètre.

La précision des mesures est de :

$\pm 0,01$ pour $(1 - p)$

$\pm 2 \%$ pour α_{12}

Les résultats sont portés dans le tableau n°4.

Référence échantillon	ρ_a 10^{-6} cm	$(1 - p)$	L_c Å	L_a Å	α_{12} %
IV A	420,5	0,15	245	140	58
B	535,1	0,15	245	150	53
C	585,0	0,10	235	140	50
D	609,0	0,07	230	130	48
VI A	443,6	0,10	230	140	50
B	484,9	0,09	240	150	51
C	512,5	0,07	235	140	49
D	538,2	0,08	240	140	48
XI A	464,4	0,15	245	150	55
B	515,2	0,14	235	150	53
C	517,8	0,10	230	140	51
D	535,7	0,11	235	140	50

Ces résultats montrent que la résistivité électrique varie dans le sens inverse des différents paramètres cristallins. Le matériau est mieux organisé au niveau des premières couches de dépôt qu'au niveau des dernières. Ceci confirme l'hypothèse que nos mesures de résistivité électrique nous avaient permis de formuler.

10°) Conclusion partielle relative aux mesures dans la direction "a"

Malgré la complexité du matériau, la bonne reproductibilité de nos mesures, nous a permis de mettre en évidence sur nos échantillons, une variation de la résistivité électrique dans la direction "a", suivant le niveau considéré dans l'épaisseur de la plaque de dépôt. Les premières couches de dépôt sont moins résistantes dans la direction "a" que les dernières. Parmi les documents que nous avons eus en notre possession, nous n'avons trouvé aucune mention d'une étude similaire.

Nos constatations ont été confirmées par les mesures des différents paramètres cristallins. Nous avons supposé et vérifié que l'état cristallin du matériau variait selon l'épaisseur. Les premières couches de dépôt sont mieux organisées que les dernières. Leur degré de graphitisation est plus élevé et l'orientation préférentielle des cristallites meilleure.

Ce sont là, probablement, les raisons pour lesquelles la résistivité électrique dans la direction "a", est plus faible au niveau des premières couches de dépôt qu'au niveau des dernières. Nous reviendrons d'ailleurs sur ces considérations en fin de chapitre, après avoir constaté ce qui se passe dans la direction "c".

Nous pouvons, dans cette conclusion partielle, remarquer la sensibilité de la résistivité électrique, aux variations de l'état cristallin. Malheureusement, nos échantillons possèdent des dimensions ne nous permettant pas de dire qu'à l'intérieur de ceux-ci l'hétérogénéité est négligeable. Nous devons constater que nous ne mesurons en réalité qu'une résistivité électrique moyenne.

Enfin, la résistivité électrique varie dans de telles proportions, non seulement à tous les niveaux d'un même endroit d'une même plaque, mais aussi en divers endroits de celle-ci, que cela explique la dispersion des résultats communiqués par divers auteurs.

II C - MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DU CARBONE PYROLYTIQUE A LA TEMPERATURE AMBIANTE DANS LA DIRECTION "c"

1°) Choix d'une méthode

Pour mesurer la résistivité électrique du carbone pyrolytique dans la direction "c", nous avons utilisé la même méthode et également le même appareillage potentiométrique que pour les déterminations dans la direction "a". Mais, la faible épaisseur des échantillons selon "c" ne nous permet plus, de séparer les arrivées de courant des prises de potentiel, comme nous l'avons fait précédemment. Ainsi se trouve posé le problème des résistances de contact que ce type de mesure ne peut éliminer. Nous évaluerons leur ordre de grandeur.

2°) Considérations relatives à l'échantillon

Nous avons choisi un échantillon de section carrée de 10 mm de côté et d'épaisseur adaptée au type de mesures. Une section circulaire présentait, à cause de l'aptitude au clivage de ce matériau, une difficulté d'usinage trop importante. Dans ce cas, comme pour la direction "a", bien que ne connaissant pas l'influence de la courbure des plaques sur la résistivité électrique, nous avons dû usiner l'échantillon sur ses six faces.

Notons ainsi que nous l'avons fait dans le cas précédent, que l'usinage détruit la continuité des couches de dépôt. Les résultats de mesure dans la direction "c" seront donc toujours entachés d'une erreur difficilement appréciable. Celle-ci, à l'inverse de ce que nous avons déduit dans la direction "a", sera cette fois-ci par défaut. En effet, une ligne de courant traversant l'échantillon dans le sens de l'épaisseur (sens mauvais conducteur) ne serait pas constamment parallèle à la direction "c" des couches de dépôt. Elle subirait de ce fait l'influence de la direction "a" selon laquelle la résistivité électrique est environ 1000 fois plus faible que selon la direction "c". Etant donné les faibles dimensions de l'échantillon et le grand rayon de courbure des plaques, il est probable que ce phénomène, s'il existe, sera négligeable devant d'autres phénomènes décrits plus loin.

Pour la préparation de l'échantillon, nous avons procédé de la manière suivante :

Après rectification des six faces, et nettoyage au trichloréthylène, l'échantillon est soigneusement enduit de vernis cellulosique sur les quatre faces parallèles à la direction "c". Les deux faces restées nues sont alors argentées par électrolyse. Une fois le vernis ôté à l'acétone, l'échantillon est prêt à la mesure. Il est alors fortement serré entre deux plateaux de cuivre qui servent d'arrivées de courant et de prise de potentiel et on procède de la même manière que pour les mesures dans la direction "a".

Comme dans le cas précédent, les contacts d'argent jouent le rôle d'intermédiaire entre la surface du cuivre et la surface du pyrocarbone. L'une et l'autre de ces deux surfaces étant rigide, leur adhérence ne peut être parfaite. La mince pellicule d'argent de 2/100 mm environ assure une surface de contact maximum entre l'argent et le carbone pyrolytique et à cause de son écrasement un contact électrique convenable entre le cuivre et l'argent. Nous avons néanmoins tenté de mettre en évidence et d'évaluer une résistance de passage cuivre-argent-carbone pyrolytique, par deux méthodes différentes.

3°) Mesure de la résistance de passage cuivre-argent-pyrocarbone par une méthode de variation d'épaisseur

Considérons un échantillon parallélépipédique rectangle de section S et de longueur l_1 . Sur les faces parallèles à la section considérée, nous déposons une pellicule d'argent par électrolyse et nous serons l'échantillon entre deux plateaux de cuivre, servant d'arrivées de courant. Nous appellerons R_a la résistance apparente mesurée entre les deux plateaux de cuivre.

Nous avons tout d'abord vérifié que la pression des plateaux de cuivre n'intervenait pas dans la détermination de R_a .

Dans une première expérience nous faisons passer un courant I_1 et nous mesurons entre les plateaux de cuivre une différence de potentiel V_1 . Soit R_p la somme des résistances de passage cuivre-argent-carbone pyrolytique-argent-cuivre. Si la résistance propre de l'échantillon est dans la première expérience R_1 , nous aurons :

$$R_1 = R_a - R_p$$

Soit ρ la résistivité électrique de l'échantillon dans la direction considérée. Nous pouvons écrire :

$$(4) \quad R_{a_1} = R_1 + R_p = \rho \frac{\ell_1}{S} + R_p = \frac{V_1}{I_1}$$

Dans une seconde expérience similaire à la première, le même barreau a été ramené à une longueur ℓ_2 inférieure à ℓ_1 . La section n'a pas varié et sa résistance propre est devenue R_2 . Comme il s'agit du même barreau, nous supposons que sa résistivité électrique n'a pas changé. Des essais de reproductibilité des résistances de contact dont nous parlerons plus loin, nous autorisent à admettre qu'en première approximation R_p n'a pas varié entre la première expérience et la seconde. Nous pouvons alors écrire :

$$(5) \quad R_{a_2} = R_2 + R_p = \rho \frac{\ell_2}{S} + R_p = \frac{V_2}{I_2}$$

de (4) et (5) nous déduisons :

$$(6) \quad R_p = \frac{\ell_1 R_{a_2} - \ell_2 R_{a_1}}{\ell_1 - \ell_2}$$

Nous voyons que l'expression (6) nous permet d'obtenir R_p à partir des mesures de résistance et de longueur de l'échantillon effectuées dans chacune des deux expériences successives. Il faut toutefois que les résistances de passage soient suffisamment reproductibles et que leur ordre de grandeur soit supérieur à celui de l'erreur sur le second terme.

4°) Reproductibilité des essais

Pour mesurer la reproductibilité des résistances de contact, nous avons procédé en deux temps :

a) Dispersion des résultats due à l'appareillage et aux conditions de mesure

Un échantillon est inséré dans le montage décrit précédemment et on calcule sa résistance apparente R_a à l'aide du

rapport $\frac{V}{I}$ mesuré pour différentes valeurs de I . (16 mesures comprises entre $I = 10 \text{ mA}$ et $I = 160 \text{ mA}$).

En supposant que la répartition des résultats suive la loi de probabilité de GAUSS et en admettant qu'il n'existe pas d'erreurs systématiques, mais que nous retrouvons chaque fois les mêmes causes d'erreur et qu'elles agissent au hasard, la valeur la plus probable est définie par :

$$\bar{h} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_i$$

n étant le nombre de mesures effectuées

h_i la valeur trouvée pour la mesure de rang i

Nous avons donc calculé pour chaque échantillon la valeur la plus probable, puis exprimé en pourcentage par rapport à cette valeur l'écart maximum des points de mesure autour de celle-ci.

En prenant certaines précautions telles que : caloriger sommairement les cosses de liaison, éviter les variations de température dues au mouvement de l'air dans la pièce et ne pas dépasser une densité de courant susceptible de faire varier la température de l'échantillon, nous sommes parvenus à obtenir que cet écart maximum ne dépasse pas 0,29 % sur les huit derniers échantillons. L'écart minimum constaté n'a été que de 0,20 %.

b) Dispersion due à une réargenteure de l'échantillon

Un échantillon est argente de la manière habituelle. On mesure la résistance électrique apparente R_a qu'il présente en effectuant 16 mesures sous des intensités différentes et en ne considérant que la moyenne arithmétique de ces 16 mesures. Soit R_{a1} sa résistance au premier essai. On ôte alors l'argenteure et on procède à nouveau à un dépôt d'argent. On effectue 16 autres mesures sous des intensités différentes pour obtenir R_{a2} , et ainsi de suite plusieurs fois.

En supposant que les erreurs dues à l'appareillage et aux conditions de mesure sont éliminées des valeurs R_{a1} , R_{a2} ...

R_{an} l'écart maximum de ces valeurs avec la valeur moyenne

$$R_{a_m} = \frac{1}{n} \sum_i^n R_{a_i}$$

nous donne bien un ordre de grandeur de l'erreur susceptible d'être causée par la réargenteure.

Nous avons effectué de nombreux essais en contrôlant pour chacun d'eux les paramètres suivants :

- poids d'argent déposé
- conditions identiques de l'électrolyse

Nous nous sommes rapidement rendus compte que les améliorations étaient surtout dues aux précautions prises au cours de la manipulation de l'échantillon. Dans les premiers essais l'échantillon était fixé dans le bain électrolytique par un petit fil de cuivre, le ceinturant sous l'enduit de vernis isolant. Il en résultait des fractures ou des clivages locaux au niveau des arêtes parallèles à la direction "c", qui augmentaient la résistance de l'échantillon. L'enduit de vernis isolant peut par ailleurs présenter des défauts d'adhérence. La pellicule d'argent débordant alors sur les faces parallèles à la direction "c" diminuait la résistance de l'échantillon. Dès que ces différentes opérations ont été exécutées avec soin, les résultats de nos mesures sont devenus reproductibles.

L'écart maximum d'une valeur R_{a_i} par rapport à la valeur moyenne R_{a_m} , que nous avons constaté au cours des essais portant sur les huit derniers échantillons mesurés, n'était que de 0,4 %. L'écart minimum le plus favorable était de 0,04 %. On constate donc que cet écart varie d'un dépôt à l'autre dans un rapport de 1 à 10. Mais l'on voit également que la fluctuation maximum observée n'intéresse que 0,4 % de la valeur de la résistance apparente de l'échantillon. Ceci correspondrait pour un échantillon de 0,3 Ω de résistance (ordre de grandeur de ceux mesurés) à une fluctuation de $\pm 1,2 \cdot 10^{-3} \Omega$

5°) Résultats donnés par la méthode de variation d'épaisseur

Les mesures n° ont été effectuées que sur quatre échantillons. Trois mesuraient 5 mm d'épaisseur à la première expérience, le quatrième ne mesurait que 4,5 mm. Lors de la seconde expérience, nous avons diminué leur épaisseur de 1 mm.

Les résistances R_p calculées pour ces échantillons représentaient 15 à 20 % des résistances mesurées et étaient affectées de signes positifs ou négatifs de sorte que nous n'avons pu les prendre en considération.

Les causes de cette importante fluctuation ne pouvaient pas se trouver dans une mauvaise reproductibilité de nos mesures. Elles nous apparaîtront dans ce qui va suivre, mais faute de mieux, nous avons dû changer de méthode.

6°) Méthode d'extrapolation de la courbe représentative de la fonction $V = f(x)$

Considérons la courbe de répartition des potentiels à l'intérieur de l'échantillon pour une valeur donnée de l'intensité le traversant. En prenant l'axe des abscisses parallèle à la direction "c" de l'échantillon et celle des lignes de courant, cette courbe devrait présenter l'aspect de celle représentée sur la figure n°18 p. 37. L'origine des potentiels étant prise arbitrairement à la hauteur d'un plateau de cuivre, on voit que les segments AB et CD représentent la chute du potentiel due aux résistances de passage R_p .

La méthode consiste à tracer point par point la partie BP de la courbe et à extrapoler la partie PC. La différence de potentiel au point D est mesurée entre les plateaux de cuivre. Elle permet par différence de déduire CD.

En faisant le même essai après avoir inversé l'échantillon on déduit AB. Nous avons effectué 17 expériences de ce type et tracé chaque fois la courbe représentative dans sa partie BP.

Nos échantillons possédaient entre 4 et 7 mm d'épaisseur et une section constante de 1 cm².

L'appareillage potentiométrique utilisé était celui déjà décrit.

Nous utilisons comme support de l'échantillon une platine mobile mue par deux vis micrométriques dont les axes forment un angle de 90° . Celle-ci était perpendiculaire à l'axe optique d'un microscope à tourelle. Ce dernier nous permettait de viser un point de l'échantillon et par une rotation de la tourelle d'amener une pointe de mesure au point visé, c'est-à-dire dans l'axe optique. Les pointés ont été effectués tous les 25/100 mm pour les échantillons minces et tous les 50/100 mm pour les échantillons plus épais.

La position des échantillons était telle, que la direction base des cônes - sommet des cônes, se trouvait être chaque fois à la direction positive de ox , elle-même liée à l'appareillage.

Nous avons constaté pour chacune des courbes que la partie BP n'était pas linéaire comme nous étions en droit de le penser.

Nous obtenions chaque fois une courbe à pente légèrement croissante en fonction de x (fig. n°18 p. 37). Or l'équation d'un point de la courbe aurait dû être :

$$V = \frac{1}{S} I \varrho x$$

d'où la pente
$$V' = \frac{1}{S} I \varrho$$

Comme I et S ne variaient pas en cours de mesure, il ne pouvait s'agir que d'une variation de ϱ . Avant de vérifier cette hypothèse, nous avons extrapolé toutes nos courbes, afin d'obtenir la position du point C pour chacune d'elle. Mais BP n'étant pas une droite, l'extrapolation de la partie PC manque de précision. Malgré un tracé parfait point par point, l'ordonnée du point C était selon les échantillons supérieure ou inférieure à l'ordonnée du point D déduit directement de la mesure. Dans les cas les plus défavorables, les valeurs maximum et minimum de l'ordonnée C se trouvaient environ à $\pm 2\%$ de l'ordonnée de D.

Etant donné la reproductibilité que nous avons constatée précédemment, il semble que ces limites à la précision de la méthode soient imposées par l'erreur sur l'extrapolation et non pas par la variation des résistances de contact d'un échantillon à l'autre.

Dans ces conditions, un matériau de résistivité électrique inférieure devrait nous donner une précision supérieure. Nous avons alors procédé aux mêmes essais sur des échantillons de pyrocarbone boré dont la résistivité électrique est bien inférieure à celle du pyrocarbone non allié, ainsi que nous le verrons plus loin. Pour les trois échantillons que nous possédions alors, nous avons trouvé les valeurs portées dans le tableau n° 5.

Réf. Ech.	$V_{(C)}$	$V_{(D)}$	$V_{(D)} - V_{(C)}$	$R_p/2$
C B 1	13,05 mV	14,53 mV	+ 1,48 mV	$0,74 \cdot 10^{-3} \Omega$
C B 2	16,70 mV	17,26 mV	+ 0,56 mV	$0,28 \cdot 10^{-3} \Omega$
C B 3	20,27 mV	23,77 mV	+ 3,5 mV	$1,75 \cdot 10^{-3} \Omega$

Tableau n° 5

Etant donné le manque de précision de l'extrapolation, les valeurs de $R_p/2$ déduites de ces mesures ne permettent absolument pas de mettre en évidence la présence de résistances de passage. Mais si ces résistances existent, elles seront au maximum de l'ordre de grandeur des valeurs que nous venons de trouver, c'est-à-dire très faibles.

En considérant la valeur de R_p la plus défavorable trouvée sur l'échantillon C B 3, cela ne correspondrait au maximum qu'à 1 % de la valeur de la résistance d'un échantillon de pyrocarbone non allié. Nous ne tiendrons donc pas compte, dans l'énoncé des résultats qui va suivre, des résistances de passage au niveau des contacts électriques sur nos échantillons.

7°) Erreur et reproductibilité

Le calcul d'erreur à partir de la formule (3) nous donne :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta d}{d}$$

L'erreur maximum sur l'appréciation de la résistance électrique, due à l'appareillage, est la même que dans le cas des mesures dans la direction "a" puisque l'appareillage est identique.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta I}{I} = 2,45 \%$$

L'erreur sur le calcul de ρ fait intervenir la section $S = 10 \times 10$ mm et l'épaisseur $d = 1$ mm. Avec une précision de 1/100 mm, cela nous donne :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{2 \Delta l}{l} = 0,2 \%$$

$$\frac{\Delta d}{d} = 1 \%$$

Donc l'erreur globale maximum sur l'appréciation de la résistivité électrique serait dans le cas des mesures dans le sens "c"

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 3,65 \%$$

Lors des essais que nous avons effectués, avant d'entreprendre la détermination des résistances de passage par la méthode de la variation d'épaisseur (II.B.3°), nous avons isolé deux causes de non reproductibilité : l'une due à l'appareillage et aux conditions de mesure, estimée à $\pm 0,29 \%$, l'autre due à l'argenture, estimée à $\pm 0,40 \%$. Si l'on effectue une seule mesure de résistance, sur un seul échantillon argenté une seule fois, ces deux effets s'ajoutent. La valeur de cette unique mesure ne serait donc située dans le cas le plus défavorable qu'à $\pm 0,69 \%$ de la valeur la plus probable, que nous aurions pu déduire sur le même échantillon si nous avions procédé sur celui-ci aux mesures que nous avons décrites précédemment (II.B.4°).

En fait des essais de reproductibilité portant sur la résistivité électrique seraient moins optimistes, puisque nous introduirions une autre cause d'erreur avec les mesures de la section et de l'épaisseur de l'échantillon, estimée au maximum à 1,2 %.

8°) Vérification de la variation de résistivité électrique

dans la direction "c" à différents niveaux d'une plaque

Les différentes constatations que nous venons de faire, nous ont conduit à l'hypothèse d'une variation de la résistivité électrique dans la direction "c" en fonction du niveau auquel elle est mesurée.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à différents essais, de la manière suivante. Sur une plaque brute de dépôt, nous avons prélevé une éprouvette de 10 x 10 mm de section et d'épaisseur égale à celle de la plaque. Nous l'avons ensuite clivée en plusieurs échantillons de 1 mm d'épaisseur, repérés comme précédemment par une lettre A, B, C ou D selon sa position par rapport aux premières couches de dépôt, la lettre A étant réservée à l'échantillon situé le plus près des sommets des cônes.

La position exacte des échantillons n'a pas pu être repérée à l'usinage, par contre, l'ordre A B C ou D dans lequel ils ont été prélevés est certain.

9°) Résultats

Les résultats de ces essais sont portés dans le tableau n°6.

Réf. Ech.	Position/ plaque	ρ $10^{-3} \Omega \text{ cm}$	Réf. Ech.	Position/ plaque	ρ $10^{-3} \Omega \text{ cm}$
C (I)	A	789,5	C (XI)	A	542,9
	B	747,4		B	524,8
	C	745,8		C	509,1
	D	792,8	C(XXIV)	D	451,7
	E	728,4		A	486,0
	F	725,4		B	400,8
C (VI)	A	542,8	C(XXIII)	C	231,5
	B	519,7		D	111,5
	C	496,2		A	487,7
	D	486,1		B	428,0

Tableau n° 6

Comme nous l'avons supposé, on constate qu'à part la valeur trouvée pour l'échantillon C I (D), la résistivité électrique varie en fonction du niveau auquel celle-ci est mesurée.

A l'inverse de ce que nous avons observé dans la direction "a", nous obtenons cette fois-ci une décroissance de la résistivité électrique au fur et à mesure que, s'éloignant des premières couches de dépôt on se rapproche des dernières. Cette décroissance varie pour les échantillons mesurés entre 8,1 % pour l'échantillon C (I) et 77 % pour l'échantillon C (XXIV).

10°) Origine de ce phénomène

Ce sont probablement les mêmes raisons que celles évoquées lors de l'étude de la résistivité électrique dans la direction "a" (II. A. 10°), qui sont à l'origine de ce phénomène, observé dans la direction "c".

Mais à l'inverse de celle-ci, on constaterait alors que, plus la structure du pyrocarbone est organisée et plus sa résistivité électrique dans la direction "c" est importante.

11°) Explication de l'échec de la méthode de variation

d'épaisseur

Les valeurs erronées positives ou négatives déduites de la méthode de variation d'épaisseur sont dues au fait que la résistivité électrique dans la direction "c" n'est pas constante à tous les niveaux.

La partie de l'échantillon éliminée dans la seconde expérience pouvait se situer soit du côté des dernières couches de dépôt, soit à l'opposé. Il en découlait alors un résultat, déduit de la formule finale, positif ou négatif, selon que l'échantillon dans la seconde expérience, présentait une résistivité électrique inférieure ou supérieure à celle de la première expérience.

II D - VARIATION DU RAPPORT DES RESISTIVITES ELECTRIQUES DES DEUX DIRECTIONS PRINCIPALES

Les plaques n° I, VI et XI nous permettent de calculer valablement le rapport des résistivités électriques des deux directions principales. Les échantillons destinés à la mesure dans la direction "a" et ceux destinés à la mesure dans la direction "c" ont été prélevés à un même niveau A, B, C, ... très proches l'un de l'autre, sur la même plaque. Les résultats concernant ces échantillons sont consignés dans le tableau n° 7.

Réf. Plaque	Position/ niveau	ρ_a $10^{-6} \Omega \text{ cm}$	ρ_c $10^{-3} \Omega \text{ cm}$	ρ_c/ρ_a
I	A	461,9 *	789,5	1709 *
	B	397,5	747,4	1880
	C	401,1	745,8	1859
	D	409,3	792,8 *	1936 *
	E	417,0	728,4	1746
	F	428,3	725,4	1693
VI	A	443,6	542,8	1223
	B	484,9	519,7	1071
	C	512,5	496,2	968
	D	538,2	486,1	903
XI	A	464,4	543,9	1171
	B	515,2	524,8	1018
	C	517,8	509,1	983
	D	535,7	451,7	843

Tableau n° 7

Les résultats du tableau n° 7 qui sont suivis d'un astérisque sont douteux et proviennent très certainement d'échantillons possédant des clivages locaux.

On voit dans ce tableau que le rapport ρ_c/ρ_a diminue très sensiblement au fur et à mesure que l'on progresse des premières couches de dépôt vers les dernières. Ceci tendrait à montrer que, quand le réseau cristallin s'organise (croissance du taux de graphitisation, de l'orientation préférentielle et des dimensions des cristallites - voir tableau n° 4) le rapport des résistivités électriques des deux directions principales augmente.

Nous confirmons les remarques faites par UBBELOHDE, il est donc tentant d'adopter les mêmes conclusions. La conduction de l'électricité au niveau du cristallite serait pratiquement nulle dans la direction "c". Elle s'expliquerait au niveau des couches de dépôt par des dislocations spirales. Le courant ne se propageant pratiquement que selon la direction "a" des cristallites, les liaisons entre les divers cristallites lui permettant de progresser dans la direction "c". Ceci expliquerait la forte anisotropie électrique constatée et expliquerait également que l'anisotropie augmente avec l'organisation cristalline. Celui-ci montre à l'appui de sa thèse que l'anisotropie électrique augmente considérablement (52) en fonction de la température de dépôt, pour atteindre des valeurs de l'ordre de 8.10^3 (12). Il cite d'ailleurs des valeurs de l'ordre de 10^4 pour des monocristaux de graphite naturel.

Mais dans ce domaine, des valeurs de cet ordre sont contestées par KLEIN (54) (13), qui pense que cette valeur se situe vers 140. PRIMAK (55) (56) aurait également mesuré sur des monocristaux de graphite une anisotropie des résistivités électriques de l'ordre de 125. D'après KLEIN, l'augmentation de l'anisotropie en fonction de la température de dépôt serait due à la présence de défauts qui seraient la cause de la mauvaise conduction de l'électricité dans la direction "c".

Nous voyons donc que ce problème n'est pas simple. Nos moyens ne nous permettent pas de prendre parti.

S'il existe des vides entre cristallites aux endroits présumés (39) (40), la difficulté de franchissement de ceux-ci par le courant électrique, serait également un phénomène à considérer, pour la conduction de l'électricité par le carbone pyrolytique.

II E - ALLIAGES PYROCARBONE - BORE

Des alliages pyrocarbone - bore ont été préparés par copyrolyse de mélanges méthane-composés borés volatils vers 2100°C.

Un certain nombre d'échantillons, de 10 x 10 x 1 mm, pour l'étude de la résistivité électrique dans la direction "c" et de 50 x 10 x 1 mm, pour l'étude dans la direction "a", ont été prélevés sur des plaques de 4 mm d'épaisseur environ. Ces échantillons possèdent des taux de bore compris entre 0,1 et 0,7 % B (en poids).

La résistivité électrique a été mesurée pour chacun d'eux, d'une manière identique à celle que nous avons préconisée pour les pyrocarbones non alliés.

1°) Variation de la résistivité électrique des alliages pyrocarbone-bore en fonction de leur teneur en bore

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau n° 8. Les courbes représentatives sont montrées sur la figure n° 19 p. 65 sur laquelle sont également portés les résultats numériques donnés par KLEIN (26), à des fins de comparaison.

Tableau n° 8

ρ_a et ρ_c Résistivités électriques des pyrocarbones alliés au BORE
 ρ'_a et ρ'_c Résistivités électriques, le bore étant en partie éliminé
 ρ_c / ρ_a Anisotropie des pyrocarbones alliés au BORE

% B	ρ_a $10^{-6} \Omega \text{ cm}$	ρ'_a $10^{-6} \Omega \text{ cm}$	ρ_c $10^{-3} \Omega \text{ cm}$	ρ'_c $10^{-3} \Omega \text{ cm}$	ρ_c / ρ_a
0,04	470,2 665,0	649,6 534,21			
0,1	186,0 139,2	210,2 114,8	288,2	249,0	2169
0,14	165,6	168,4	177,4	167,3	1071
0,22	199,0 177,4 186,3 168,6	205,9 199,8 185,6 176,7	95,6 96,3	91,4 97,6	524
0,35	228,0 218,1 181,4 199,8 217,0 216,9	199,3 210,9 179,9 194,5 200,7 219,6			
0,4	233,3 209,7	217,1 204,9	53,9	50,2	243
0,46	209,9	211,5	51,4 57,7	47,5 53,4	260
0,54	238,1 228,4	237,6 228,5	46,0	42,1	197
0,57	220,5 227,2	216,9 225,3	39,6 38,9	37,4 36,1	175
0,7			38,6 39,9	35,9 38,3	

Les divers points possédant le même pourcentage de bore correspondent à différents échantillons prélevés sur la même plaque.

En accord avec différents auteurs ayant étudié les alliages pyrocarbone-bore (57) (58) (26) (59), nos résultats, déjà communiqués (60), montrent que la résistivité électrique dans la direction "c", décroît rapidement en fonction de la teneur en bore.

Pour une teneur en bore de 0,1 %, la décroissance de ρ_c par rapport à la valeur moyenne de $600.10^{-3} \Omega \text{ cm}$ constatée sur un pyrocarbone non allié, déposé également vers 2100°C , est déjà de l'ordre de 50 %. Elle atteint et dépasse 90 % pour un taux de bore de 0,7 %.

Dans la direction "a", à la valeur 0,1 % B semble correspondre un minimum de résistivité, immédiatement suivi d'une légère croissance.

2°) Anisotropie des résistivités électriques en fonction de la teneur en bore

Pour calculer ρ_c / ρ_a nous avons considéré la valeur moyenne déduite des différents échantillons possédant une même teneur en bore.

Les résultats se trouvent également dans le tableau n° 8 et la courbe représentative sur la figure n° 19 p. 65.

On constate une décroissance importante de l'anisotropie des résistivités électriques en fonction du taux de bore. Cette décroissance correspond à une croissance du degré de graphitisation (60) qui atteint 0,5 pour 0,7 % B (61).

Considérant à nouveau les deux conceptions de la conduction de l'électricité dans la direction "c", évoquées précédemment, il est raisonnable de se demander si, à l'encontre de ce que nous avons constaté, la décroissance de ρ_c en fonction de la teneur en bore, est due à une augmentation du degré de graphitisation ou bien si, au contraire, celle-ci est due à la position privilégiée des atomes de bore dans le réseau.

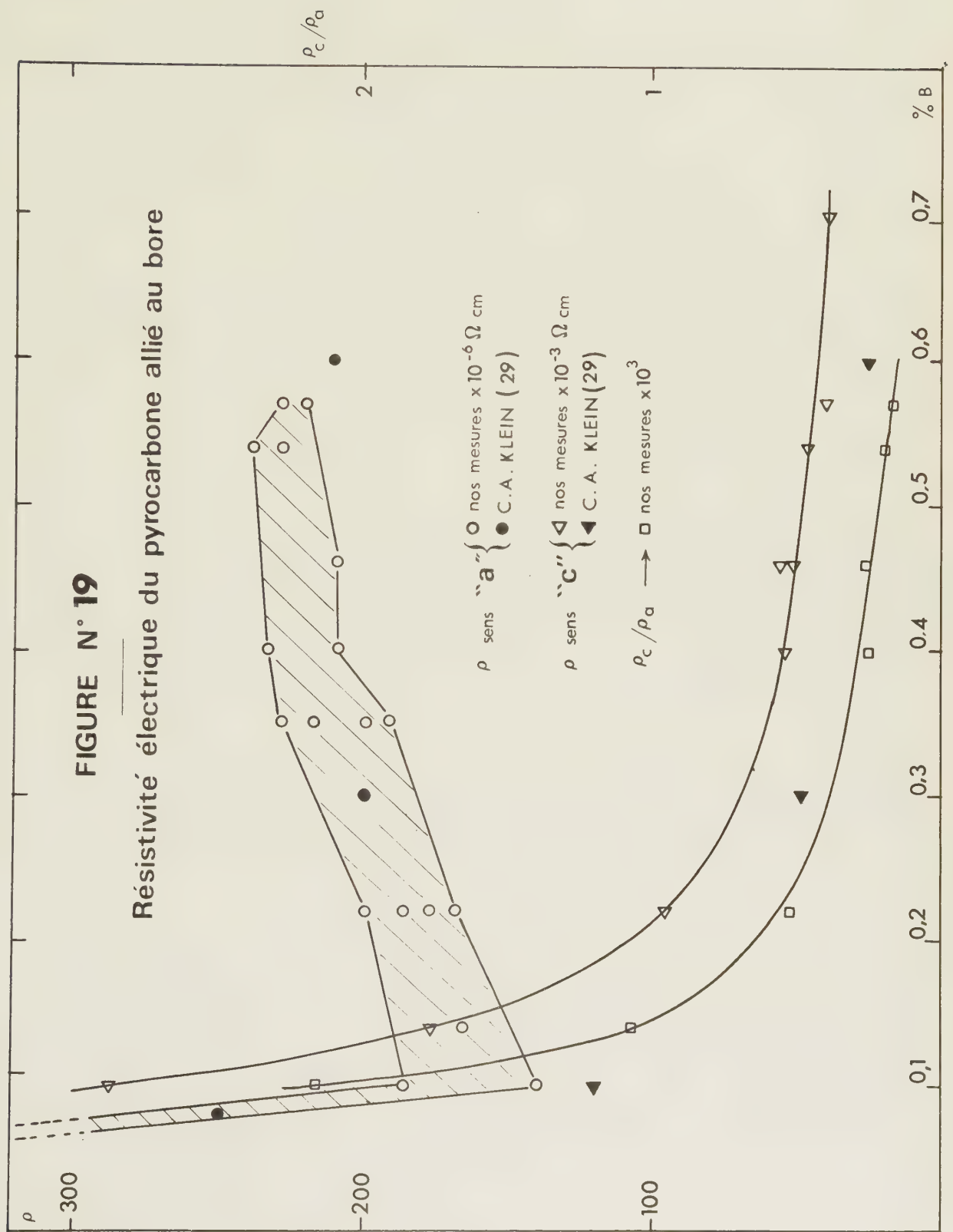
Afin d'obtenir des renseignements sur la position de ces derniers, nous avons essayé d'éliminer le bore de nos échantillons, en les faisant séjourner pendant 3 heures sous atmosphère de chlore à 1900°C. Nous avons ensuite procédé aux mêmes mesures sur ces échantillons.

Nous appellerons ρ'_a et ρ'_c les résistivités électriques des échantillons après traitement. Les résultats consignés dans le tableau n° 8 montrent que la résistivité électrique avant et après traitement n'a pratiquement pas varié (aux erreurs de mesures près).

Nous avons voulu vérifier si le bore avait bien été éliminé en totalité des échantillons. En effet, en supposant que ce soit le cas, ce traitement effectué à une température inférieure à la température de dépôt, n'aurait pas dû modifier la structure du pyrocarbone. Dans ces conditions, les atomes de bore n'auraient été responsables de la décroissance de la résistivité électrique, que dans la mesure où leur présence aurait eu une influence favorable sur le réseau. Par contre, la persistance de la présence d'une certaine quantité de bore, après traitement, n'aurait plus autorisé aucune conclusion. Les atomes de bore éliminés pouvant en effet être des atomes en surnombre ne jouant aucun rôle. Les atomes de bore restant pouvant au contraire être logés en des endroits privilégiés et être à eux seuls responsables de l'augmentation de la conductivité électrique.

Il semble résulter malheureusement d'indications qualitatives, fournies par un spectrographe fonctionnant en régime d'arc interruptif, que le bore est encore présent dans les échantillons. Les quantités après traitement sont proportionnelles aux quantités primitives. Il n'est pas interdit de supposer que le traitement effectué n'a pratiquement pas fait varier la teneur en bore de nos échantillons.

Nous ne pouvons donc tirer aucune conclusion de ces derniers résultats. Il serait intéressant de procéder à de nouveaux essais après s'être assuré de l'élimination totale du bore des échantillons.



CHAPITRE III

RESISTIVITE ELECTRIQUE DU CARBONE PYROLYTIQUE A

HAUTE TEMPERATURE

Il est intéressant d'étudier les caractéristiques du pyrocarbone à haute température, car c'est dans ce domaine que ses applications sont les plus importantes. Nous avons étudié la variation de la résistivité électrique des deux directions principales en fonction de la température. Nous nous sommes efforcés dans la mesure du possible de bien séparer la variation dans la direction "a" de celle dans la direction "c".

III A - METHODE ET APPAREILLAGE COMMUN AUX MESURES DANS LES DEUX DIRECTIONS PRINCIPALES

1°) Principe de la méthode

On mesure d'abord la résistivité électrique d'un échantillon de carbone pyrolytique, à la température ambiante, de la manière déjà décrite. Sur le même échantillon et de manière continue, on mesure ensuite sous vide la variation de résistance électrique, depuis la température ambiante, jusqu'à des températures de l'ordre de 2000°C, par une méthode potentiométrique. On en déduit ensuite aisément la variation de la résistivité électrique en fonction de la température, connaissant celle présentée par l'échantillon à la température ambiante.

2°) Description de la méthode de mesure

Un montage expérimental, décrit plus loin, à chauffage par rayonnement est disposé à l'intérieur d'un four sous vide. Il permet de faire traverser l'échantillon selon une direction principale par un courant continu constant. On mesure et on enregistre sans interruption la différence de potentiel entre deux points fixes de l'échantillon, à l'aide d'un potentiomètre enregistreur. On surveille en même temps la température de l'échantillon.

La différence de potentiel V enregistrée est la somme de la différence de potentiel U due au passage du courant I dans l'échantillon et d'une force électromotrice parasite e , d'origine thermoélectrique.

A un instant donné nous enregistrons :

$$(7) \quad V_1 = U + e = R I + e$$

en supposant qu'à l'instant considéré les forces électromotrices parasites soient positives. Si au même instant, nous inversons le sens du courant et le sens de la différence de potentiel mesurée par l'enregistreur, ce dernier va nous donner :

$$- V_2 = - U + e = - R I + e$$

soit en changeant de signe :

$$(8) \quad V_2 = R I - e = U - e$$

de (7) et (8) nous tirons :

$$U = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

Sur la figure n° 20 p. 69, nous voyons que si le point "A" correspond à V_1 et "B" à V_2 , le point "C" milieu du segment AB

$$\text{correspondra à } U = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

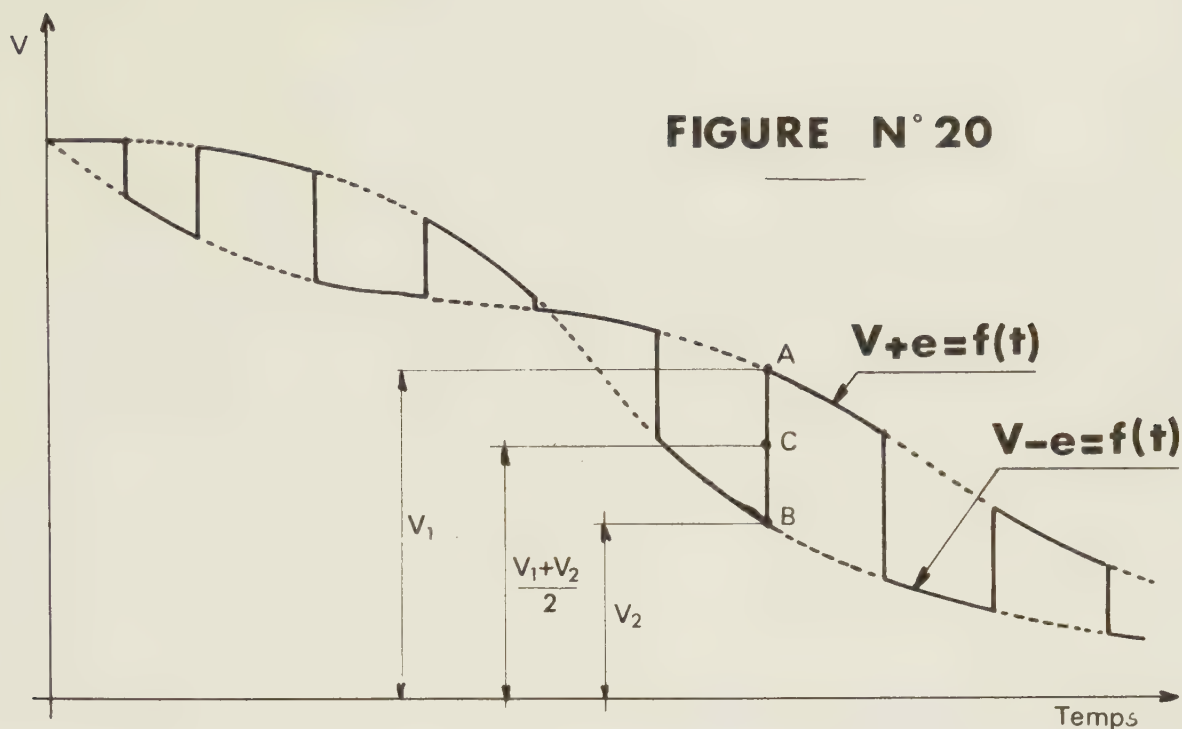
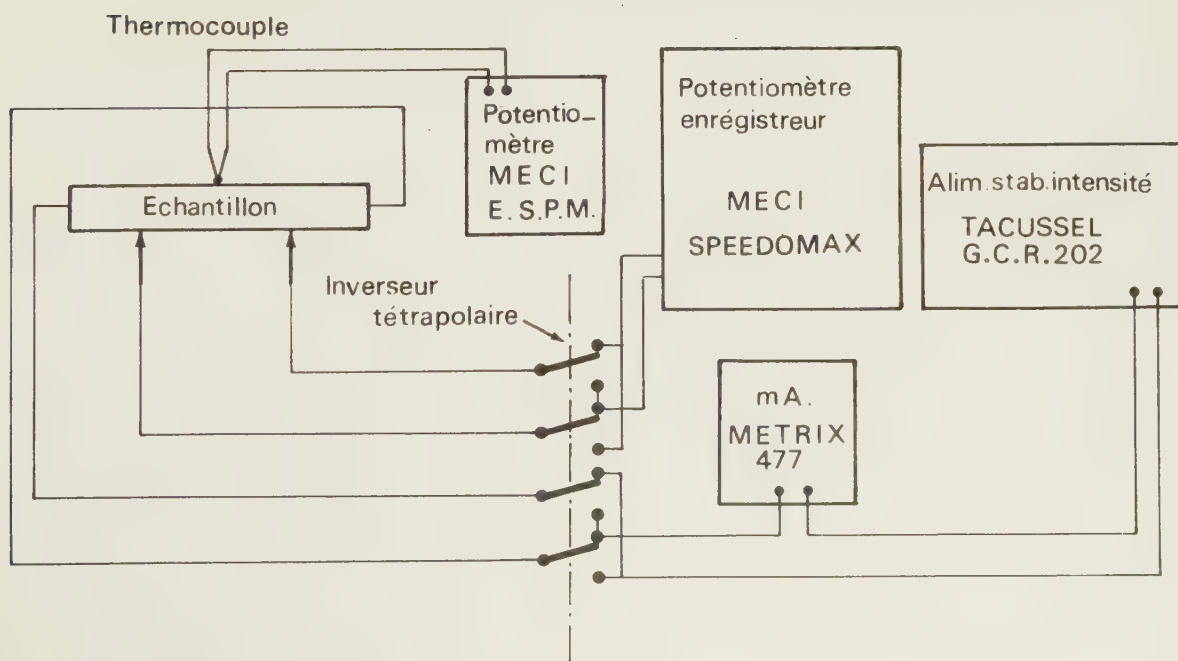


FIGURE N° 24

Appareillage de mesure de la variation de R en fonction de T°



D'où la méthode suivante

L'échantillon est constamment traversé par un courant continu constant I et la différence de potentiel, créée en deux points fixes du barreau de pyrocarbone, est constamment enregistrée. L'opérateur surveille pendant toute la manipulation la température de l'échantillon. Lorsque l'échantillon a atteint la température choisie, l'opérateur inverse simultanément le sens du courant et celui de la mesure de la différence de potentiel, provoquant ainsi un décrochement AB sur la courbe enregistrée. Il suffit alors de noter la température correspondant à ce décrochement et de mesurer l'ordonnée du point C correspondant.

A un instant donné la résistivité électrique de l'échantillon est liée à la résistance que l'on mesure par une relation du type

$$\rho = k R$$

Le coefficient k dépend de la position des pointes de détection de la différence de potentiel, de la position et de la forme des équipotentiellles à l'intérieur du barreau.

Le support de l'échantillon étant conçu de telle manière que la distance entre pointes reste constante, ainsi que la position des arrivées de courant, pendant la montée en température, nous supposons que k est une constante. Nous aurons donc :

$$\text{A la température ambiante} \quad \rho_{TA} = k R_{TA} = k \frac{U_{TA}}{I}$$

$$\text{A la température } T \quad \rho_T = k R_T = k \frac{U_T}{I}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{\rho_T}{\rho_{TA}} = \frac{U_T}{U_{TA}}$$

Connaissant ρ_{TA} d'après nos mesures précédentes, U_{TA} et U_T d'après le dépouillement de l'enregistrement, on en déduit ρ_T .

3°) Dispositif expérimental commun aux deux types de mesure

a) Four sous vide

Le four se compose essentiellement d'une résistance de graphite (ou résistor), entourée d'écrans et placée à l'intérieur d'une enceinte refroidie, étanche au vide (fig. n° 21 p. 73).

- Résistor

Le résistor a la forme d'un cylindre de graphite de 420 mm de longueur, de 60 mm de diamètre intérieur et de 4 mm d'épaisseur, excepté en ses extrémités où l'épaisseur est portée à 35 mm à la base et à 10 mm au sommet (fig. 21). Il présente selon deux génératrices diamétralement opposées, deux fentes de 4 mm de large s'arrêtant à la surépaisseur du sommet. Celui-ci présente également des fentes perpendiculaires aux génératrices, dont le but est d'augmenter la résistance de l'ensemble du circuit jusqu'à $4.10^{-2} \Omega$.

Le courant arrive par une demi-base, passe par le sommet et repart par l'autre demi-base.

Cette disposition présente l'avantage de laisser la dilatation du résistor libre dans le sens de la longueur, ce qui lui autorise une durée de vie importante. Elle permet également de grouper vers le bas les arrivées de courant (en cuivre) en forme de demi-lune (fig. 21 p. 73) refroidies par une circulation d'eau.

Afin d'assurer un bon contact électrique, on dépose par électrolyse une couche de cuivre sur la face du résistor en contact avec celles-ci. Les premiers essais sans cuivrage du résistor, nous ont en effet montré, que des arcs prenaient naissance entre les deux surfaces imparfaitement en contact et qu'une grande partie de courant passait par les vis de fixation du résistor et les détériorait de ce fait, en les échauffant anormalement.

- Ecrans

Nous éloignant du résistor, nous trouvons successivement deux écrans concentriques de carbone pyrolytique, un écran de graphite, un écran composé de plusieurs couches de molybdène séparées par des couches d'alumine et enfin un écran d'acier inoxydable poli intérieurement.

Nous avons choisi les deux premiers écrans en pyrocarbone à cause de la faible conductivité thermique de ceux-ci selon l'épaisseur. Différents auteurs ont d'ailleurs étudié l'isolation thermique à très haute température et ont été satisfaits par les propriétés isolantes du carbone pyrolytique dans la direction "c" (62).

La répétition des chocs thermiques sur les écrans de pyro-carbone et d'alumine-molybdène a produit des fêlures sans gravité sur ceux-ci.

- Enceinte étanche

a) La carcasse (fig. 21 et 22 A p.77) est composée de deux cylindres d'acier inoxydable entre lesquels circule de l'eau. Celle-ci est guidée par une hélice soudée sur la face externe du premier cylindre.

Deux lunettes de visée, situées dans un plan horizontal à 90° l'une de l'autre, permettent d'avoir visuellement accès à l'intérieur du résistor par les différentes fentes qui y sont pratiquées (fig. n°22 B). La longueur de ces lunettes a été portée à 200 mm, afin d'éloigner de la zone chaude les joints toriques, sur lesquels reposent des lentilles de pyrex. Ces lunettes sont, en outre, refroidies sur toute leur longueur par une circulation d'eau.

Enfin une sortie cylindrique de 100 mm de diamètre est prévue pour le raccordement au groupe de pompage décrit plus loin (fig. 21).

b) La platine inférieure est constituée d'un disque d'acier inoxydable, refroidi à hauteur d'un joint torique, qui est logé dans une gorge usinée sur sa partie supérieure.

Elle possède quatre ouvertures circulaires destinées au passage étanche au vide, des arrivées de courant refroidies et une ouverture centrale permettant l'accès par le bas à l'intérieur du résistor (fig. 21).

On y trouve également une sortie du type LEYBOLD NW 10 vers la sécurité de vide, et une broche étanche au vide à huit passages de courant, par laquelle passent entre autre les thermocouples.

c) La platine supérieure possède une lunette de visée axiale à l'intérieur du résistor et une sortie de vide du type LEYBOLD NW 10 vers les instruments de mesure.

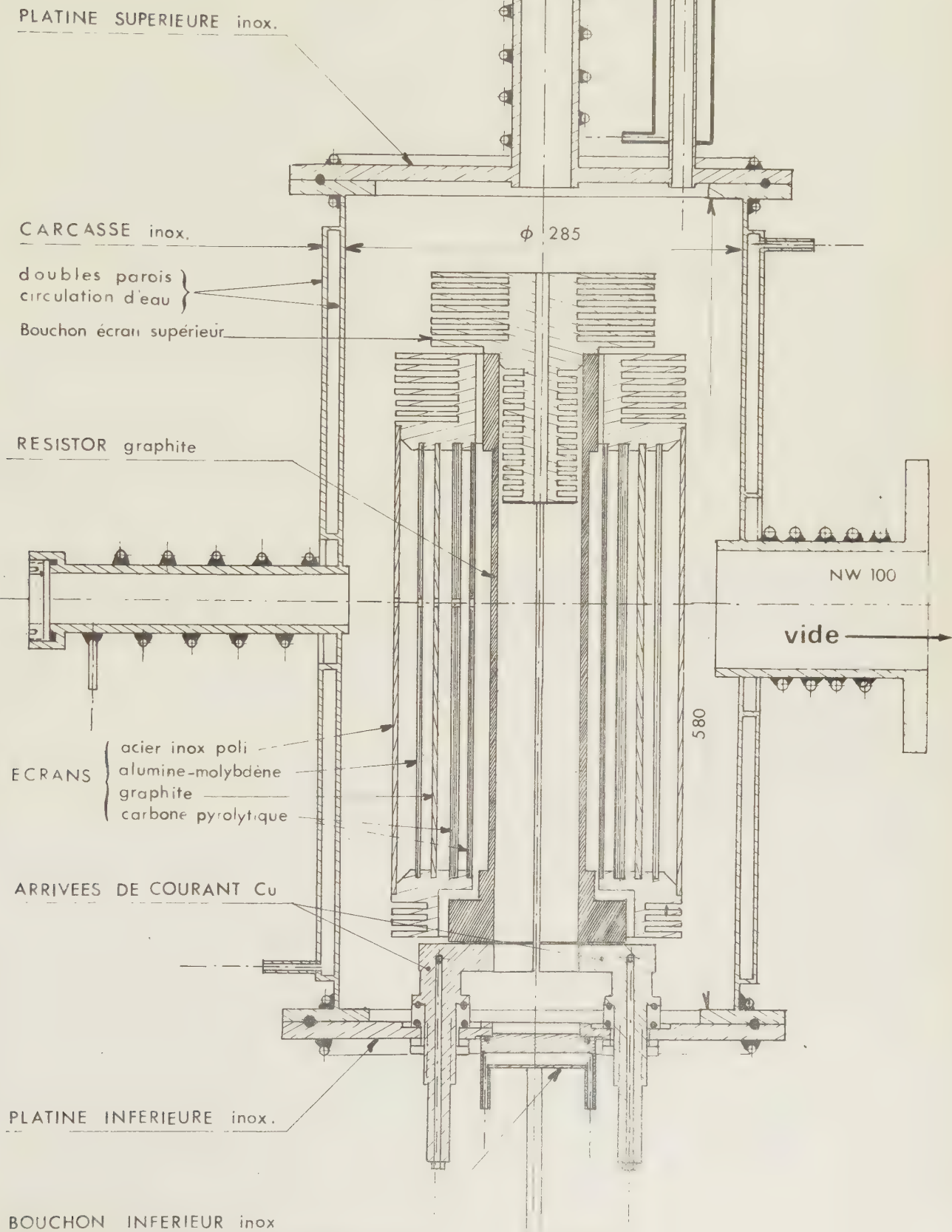
Un joint torique situé dans une zone refroidie par une circulation d'eau, assure l'étanchéité entre la carcasse et la platine supérieure.

d) Des sécurités de débit d'eau agissant chacune sur un circuit de refroidissement, arrêtent le chauffage du four au cas où le débit d'eau de refroidissement deviendrait insuffisant (fig. 22 C).

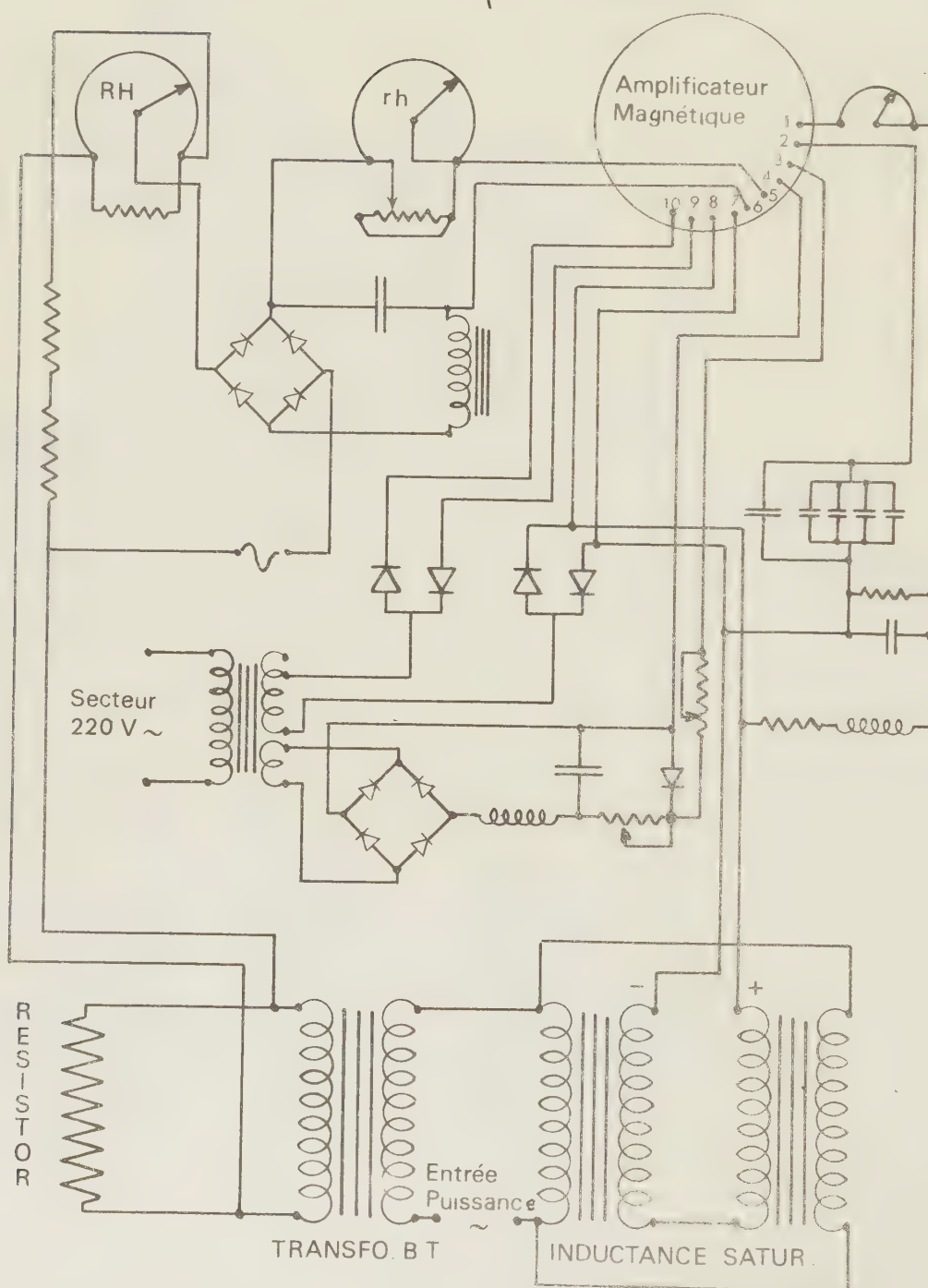
FIGURE N°21

-73-

Four Haute Température sous Vide



- 1 2 contre réaction
- 3 4 polarisation
- 5 6 commande
- 7 8 9 10 puissance



b) Alimentation du four

La figure n° 23 p. 74 montre le schéma de l'alimentation électrique du four.

La tension de sortie d'un transformateur basse tension, pouvant délivrer 750 A sous 30 volts, est régulée et commandée par une inductance saturable insérée dans le circuit primaire. L'inductance saturable est commandée par un régulateur automatique de tension du type statique à amplificateur magnétique.

Nous avons été amenés à programmer la montée en température du four en agissant sur le déplacement du rhéostat RH.

c) Equipement de vide

Le groupe de pompage se compose d'une pompe primaire à deux étages et à lest d'air du type LEYBOLD D 25, précédée d'une pompe ROOTS RUVAC D 116 (fig. 22 D et E). Le rôle de la pompe ROOTS est, d'une part, d'accélérer l'obtention du vide à l'intérieur de l'enceinte et d'autre part de maintenir celui-ci lors du dégazage, en évacuant rapidement les gaz.

Une sécurité de débit d'eau et une sécurité de présence avec la pompe primaire sont adjointes à la pompe ROOTS.

Une vanne à clapet N W 100 située à la sortie du four assure son isolement (fig. 22 F).

d) Mesure de la pression à l'intérieur du four

La pression totale supérieure à 1.10^{-2} Torr est mesurée à l'aide d'un THERMOTRON II (appareil basé sur le principe physique de la conduction de chaleur d'un gaz en fonction de la pression) (fig. 22 G).

La pression totale inférieure à 1.10^{-2} Torr est mesurée à un facteur deux près, par un vacumètre de PENNING III dont la zone de mesure s'étend de 1.10^{-2} à 1.10^{-6} Torr (fig. 22 H).

Pour plus de précision, la pression partielle des gaz non condensables peut être mesurée d'une manière intermittente à l'aide d'un vacumètre à compression de KAMMERER.

Le four travaille dans une zone de pression variant entre 5.10^{-4} Torr, vers les températures basses et 1.10^{-2} Torr dans la zone de dégazage maximum, vers les hautes températures.

Une sécurité de vide arrête le chauffage du four pour des pressions supérieures à 5.10^{-2} - 1.10^{-1} Torr.

e) Appareillage de mesure

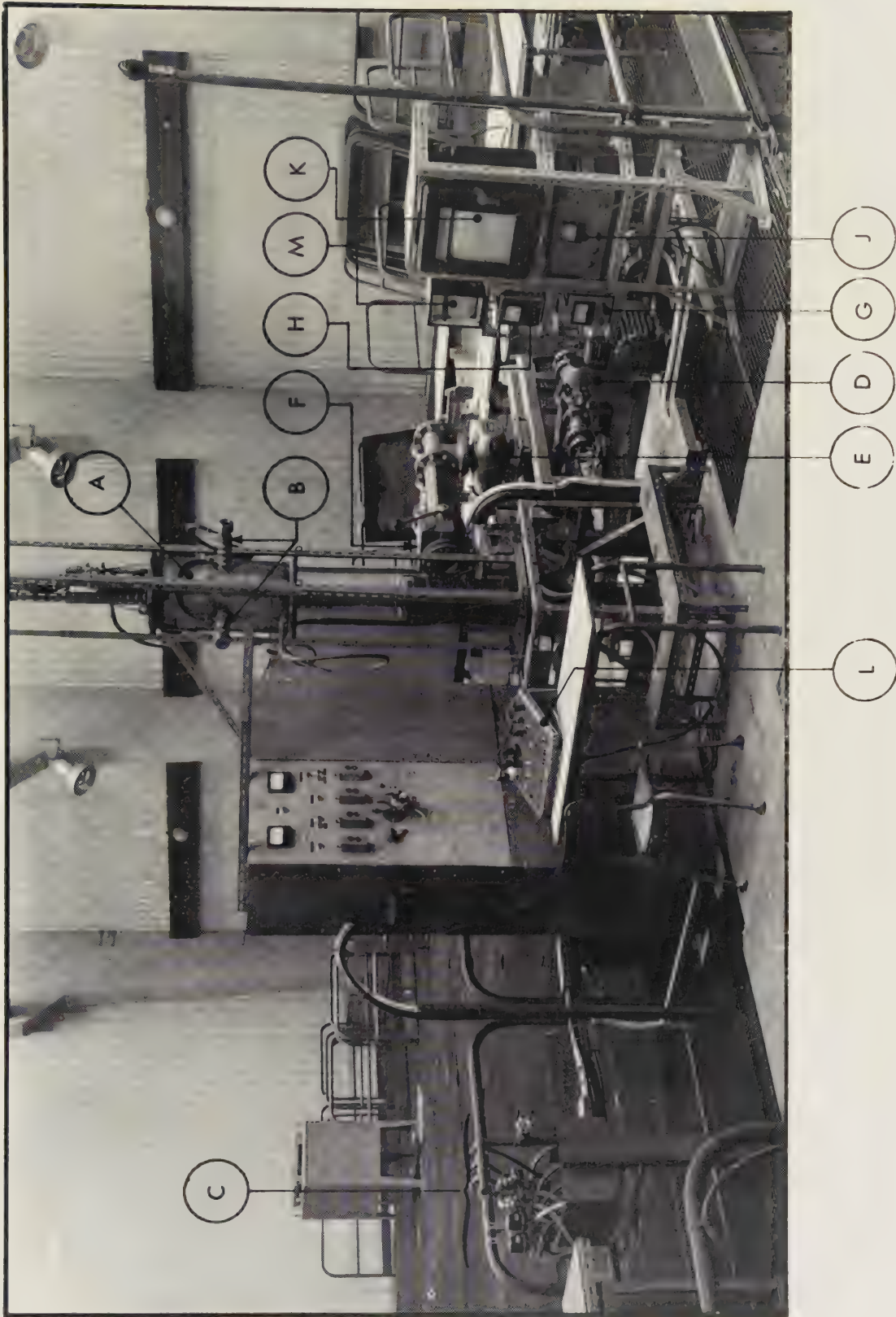
Le schéma de cet appareillage est montré sur la figure n°24 p. 69.

Le courant continu régulé traversant l'échantillon est fourni par une alimentation stabilisée en courant TACUSSEL G C R 202 (fig. 22 J) et mesuré par un milliampèremètre METRIX 477.

L'enregistrement de la différence de potentiel se fait sur un enregistreur MECI type SPEEDOMAX (fig. 22 K).

Les commandes de ces divers appareils sont groupées sur un même tableau de commande (fig. 22 L).

La température de surface de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique TUNGSTENE - 5% RHENIUM / TUNGSTENE - 26% RHENIUM dont la soudure chaude se trouve en contact avec l'échantillon.



ENSEMBLE HAUTE TEMPERATURE

FIGURE N° 22

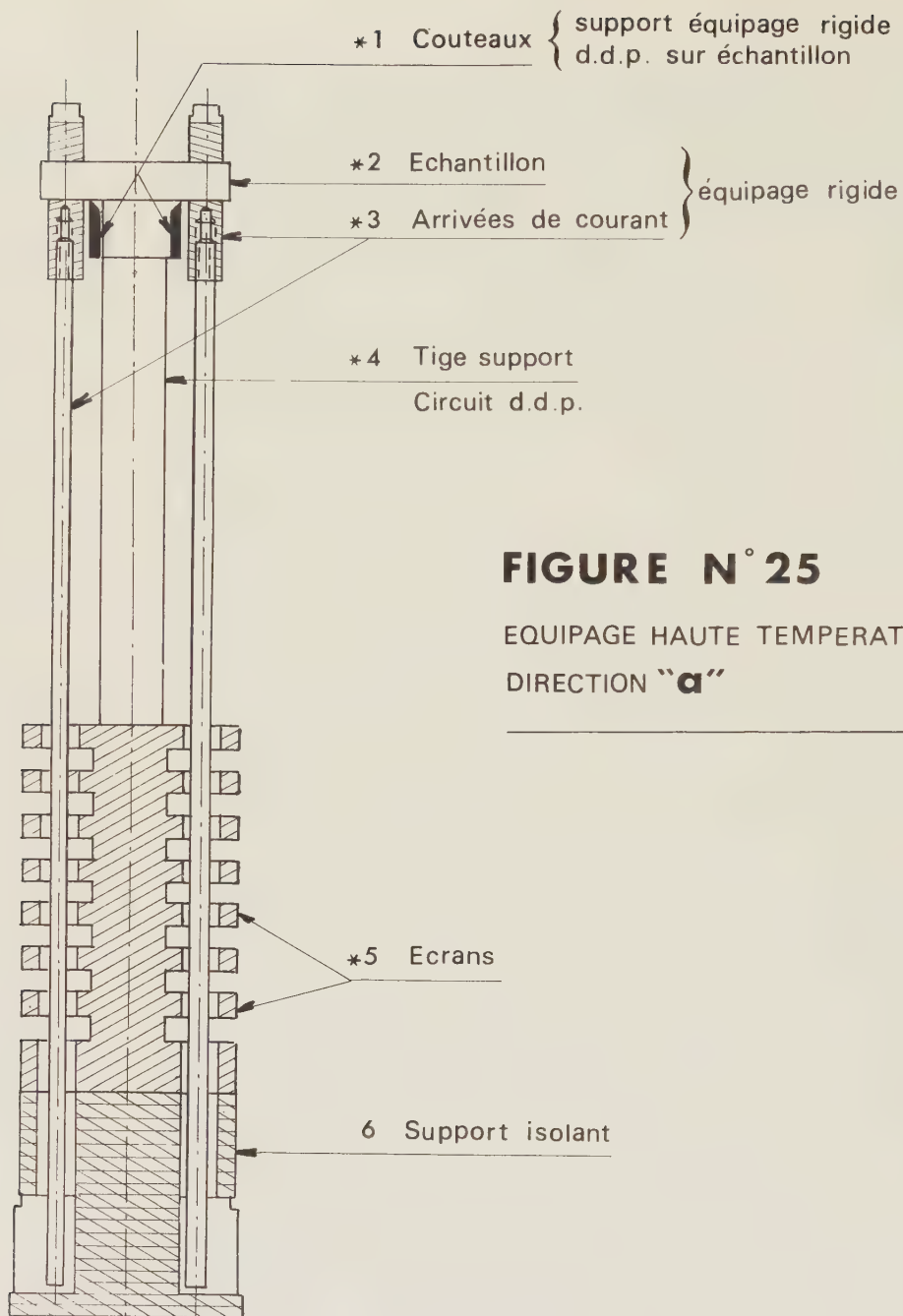
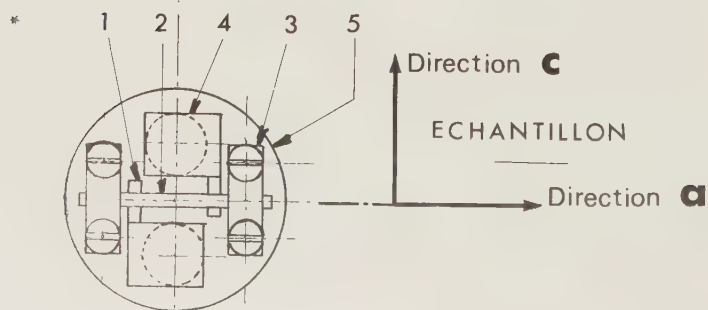


FIGURE N° 25

EQUIPAGE HAUTE TEMPERATURE
DIRECTION "a"



III B - RESISTIVITE ELECTRIQUE DANS LA DIRECTION "a" A HAUTE TEMPERATURE

1°) Dispositif expérimental à haute température

Les échantillons de 50 x 10 x 1 mm sont ceux déjà étudiés à la température ambiante.

L'appareillage haute température montré sur la figure 25 p. 78, a été tout spécialement conçu pour que l'effet mesuré, n'intéresse que la direction "a" de l'échantillon.

Les contacts électriques des arrivées de courant et des pointes de mesure de la différence de potentiel, ne portent que sur les faces parallèles à la direction "c", de manière à ce que, du moins théoriquement, les lignes de courant soient parallèles à la direction "a" étudiée. En réalité la courbure des couches de dépôt nous oblige là encore à faire des réserves à ce sujet.

Pratiquement on voit sur la figure n° 25 que l'échantillon est serré à chaque extrémité entre deux pièces de carbone. Deux tiges de même nature vissées dans les pièces de serrage servent d'arrivées de courant. L'ensemble compose un équipement rigide.

Par ailleurs, un support isolant centré sur le bouchon de la platine inférieure, positionne verticalement deux autres tiges de graphite, terminées à leur partie supérieure par deux couteaux horizontaux parallèles entre eux. L'équipage rigide repose en équilibre sur ces deux couteaux qui permettent de mesurer la différence de potentiel entre leurs points de contacts avec l'échantillon.

Ainsi les différentes tiges de graphite peuvent se dilater librement sans que varient, ni la pression des couteaux sur l'échantillon, ni leur distance.

Un système d'écrans de graphite protège le support isolant de l'échauffement par rayonnement.

Afin de faciliter le montage et le démontage de ce dispositif haute température, les liaisons électriques entre les pièces de carbone et les divers appareils de mesure sont en fils de cuivre souples, avec une liaison par bornes de cuivre à l'intérieur de l'enceinte sous vide.

Un couple thermoélectrique W-5% Rh/W-26% Rh guidé et isolé par un tube bifilaire d'alumine passe par un trou cylindrique axial pratiqué dans le bouchon-écran supérieur du résistor (voir fig. 21). Le bifilaire d'alumine ne doit pas être porté à son point de fusion. Le thermocouple sort donc nu du bouchon supérieur. La soudure chaude vient appuyer sur l'échantillon avec une force égale au poids de la tige d'alumine augmenté du poids du couple thermoélectrique.

2°) Difficultés rencontrées - Mise au point de la mesure de U

Lors de la montée en température du four, un enregistreur SIEMENS a plusieurs voies (fig. 22 M), contrôlant la pression en divers points du circuit de vide, nous a permis, en détectant des remontées soudaines de pression, de mettre en évidence des légères fuites d'eau à l'intérieur du four.

Ces fuites provenaient d'une détérioration par des arcs des arrivées de courant du résistor. Ceux-ci prenaient naissance à la surface de contact résistor-arrivées de courant ainsi qu'au niveau des vis de fixation du résistor.

Pour éliminer cet inconvénient, nous avons modifié nos arrivées de courant et cuivré la base du résistor de manière à assurer un bon contact électrique entre ces deux pièces. A la suite de ces améliorations, nous n'avons plus observé d'avaries de ce genre. Le four fonctionne d'une manière satisfaisante pour des températures supérieures à celles nécessitées par nos mesures.

- Les premiers enregistrements de la différence de potentiel, créée en deux points de l'échantillon par le passage d'un courant constant, au cours de la montée en température, furent peu concluants. Le phénomène de l'ordre du mV que nous voulions observer, était rapidement masqué par l'apparition d'une force électromotrice positive ou négative, d'un ordre de grandeur supérieur (en valeur absolue).

L'idée d'un courant résiduel provenant d'un éventuel couplage avec le courant alternatif fut rapidement rejeté.

L'échantillon n'étant traversé par aucun courant, nous enregistrons, malgré tout, une force électromotrice importante, de valeur fluctuante. Les fluctuations étaient d'autant plus importantes, que la montée en température s'effectuait irrégulièrement. Cela nous a conduit à penser, que lors d'un accroissement brusque de la température du résistor, les divers éléments constitutifs de l'équipage se

trouvaient portés à un instant donné, à des températures différentes, par suite de leurs positions particulières. Ces différences de température, d'une part au niveau de chacune des pièces et d'autre part au niveau de leurs jonctions, déterminaient par effet THOMSON ou effet SEEBECK des forces électromotrices parasites. En effet, le pouvoir thermoélectrique du graphite et du pyrocarbone n'est pas négligeable (63) (64) (15) (65) puisque certains auteurs ont étudié et réalisé des couples thermoélectriques graphite/graphite ou pyrocarbone/graphite (10) (66) (11).

S'il en était ainsi, la somme algébrique des diverses forces électromotrices, d'origine thermoélectrique, devait être considérablement réduite à l'équilibre thermique. Nous avons donc commandé de manière lente et régulière la montée en température du four, afin que l'équilibre thermique de l'équipage de graphite ait pratiquement le temps de s'établir. Ceci eut pour effet immédiat, de réduire considérablement la valeur de la force électromotrice parasite et de rendre nos mesures possibles.

Pratiquement, nous avons simplement couplé le rhéostat RH (fig. 23 p.74) à un petit moteur électrique, par l'intermédiaire d'un réducteur, dont l'arbre de sortie effectue un tour en une heure.

A la mise en marche du four, le rhéostat est dans une position telle, que les inductances saturables du circuit de puissance, ne laissent passer que la puissance minimum. Cette puissance est suffisante pour échauffer l'échantillon aux environs de 600°C, en 30 minutes. Lorsque cette température se stabilise, on augmente alors progressivement la puissance du four, en mettant en fonctionnement le moteur de commande du rhéostat RH. On peut au cours de la montée en température, constater, sur la courbe enregistrée, une augmentation de la force électromotrice parasite. Il suffit alors d'arrêter le moteur de commande de RH et d'attendre quelques instants l'équilibre thermique. Celui-ci atteint, on fait croître à nouveau lentement la température.

Cette technique nous a donné de bons résultats.

3°) Mesure de la température de l'échantillon

Lors des premiers essais, nous utilisons un thermocouple chromel-alumel jusque vers 1100°C dans une première manipulation. Dans une seconde manipulation nous mesurons les températures supérieures, à l'aide d'un pyromètre optique, après avoir ouvert le four et ôté le thermocouple. Cette méthode a été rapidement abandonnée.

Lors de l'ouverture du four et lors de sa fermeture, les chocs et les vibrations conduisaient à un déplacement de l'échantillon sur les couteaux. Dès lors, la résistance apparente de ce dernier variait et nous ne pouvions pas éviter une discontinuité de notre courbe finale.

L'emploi du tungstène pour la mesure des hautes températures (68) paraît être devenu maintenant une technique courante. Nous avons donc employé pour une mesure continue depuis la température ambiante jusqu'à 2200°C des thermocouples W-5% Rh/W-26 % Rh de 5/10 mm de diamètre. Ceux-ci étaient de la même provenance que ceux étudiés par F. DAVOINE, R. SCHLEY et M. VILLAMAYOR (67) dont nous avons utilisé les courbes d'étalonnage pour des thermocouples non gainés. Nous avons préféré les thermocouples W-5% Rh / W-26% Rh dont la courbe $E = f(T)$ est moins linéaire que celle des thermocouples W/W-26% Rh, à cause de la fragilité de ces derniers, après recristallisation du tungstène. La soudure chaude du thermocouple se trouvant en contact avec l'échantillon, nous considérerons qu'à l'équilibre thermique de l'ensemble, nous avons une indication valable.

Les essais que nous avons effectués, en mesurant simultanément la température sur l'échantillon à l'aide d'un micropyromètre optique RIBAUD et à l'aide d'un thermocouple, ne nous ont pas donné entière satisfaction. Nous nous sommes en effet heurtés aux difficultés suivantes :

- L'enceinte constituée par le résistor et les deux bouchons inférieur et supérieur ne représente pas un corps noir
- La traversée du hublot entraîne des pertes
- Il est difficile de viser à haute température un point situé exactement sur l'échantillon plutôt que sur le support ou le bord du résistor. La délimitation n'apparaît pas franchement lorsque l'équilibre thermique est atteint
- Enfin il est mal aisé de régler simultanément le potentiomètre et le pyromètre optique.

A 1200°C mesurés à l'aide du thermocouple, le pyromètre optique nous donnait une valeur inférieure de 0,8 % dans le cas le plus favorable et de 5,1 % dans le cas le plus défavorable. A 1800°C une valeur de 3,2 % dans le cas le plus favorable et de 9,7 % dans le cas le plus défavorable. Les températures que nous indiquerons par la suite seront celles données par le thermocouple.

4°) Résultats des mesures dans la direction "a"

Afin de comparer les résultats, nous avons choisi de représenter les courbes représentatives de la fonction

$$100 \frac{\rho_T}{\rho_{TA}} = f(T)$$

Cette fonction représente le pourcentage de la valeur trouvée à la température T, par rapport à la valeur mesurée à la température ambiante. Pour différents échantillons, ne présentant pas la même résistivité électrique à la température ambiante (20°C), les courbes représentatives de cette fonction passent toutes par un même point, d'abscisse 20° et d'ordonnée 100 % et peuvent être ainsi comparées. On peut d'ailleurs déduire rapidement de ces courbes, la fonction $\rho = f(T)$, par simple connaissance de la résistivité électrique à la température ambiante, ainsi que nous le ferons en fin de chapitre.

Afin de ne pas encombrer la figure n° 26 p 85, nous ne représenterons que deux courbes (A) et (B), représentatives de deux types d'échantillons de pyrocarbone. Les autres courbes que nous possédions, se situaient entre ces deux courbes. On voit sur cette figure, que pour ces deux échantillons,

(A) déposé à 2100°C recuit

(B) déposé à 2000°C non recuit

nous obtenons deux courbes distinctes, présentant pourtant la même allure :

- une décroissance jusqu'à un minimum très aplati
- une légère croissance jusque vers 1900°C

Nous ne considérerons pas comme représentative, la légère décroissance au-delà de 1900°C car elle peut être produite par un début d'ionisation des gaz, à l'intérieur du four. Au-delà de 2200°C, la mesure devient impossible, par suite de manque de contacts.

On observe sur ces deux courbes, la particularité suivante :

La résistivité électrique minimum se situe aux environs de 42,5 % de la résistivité électrique à la température ambiante. Les autres courbes que nous avons obtenues, sur des échantillons de même

provenance, situaient ce minimum à $\pm 1,5 \%$ de cette valeur. Celle-ci semblerait être, dans le cadre de nos mesures, une valeur limite. Par contre, la température vers laquelle se situe le minimum de résistivité électrique, varie d'un échantillon à l'autre.

Les températures extrêmes du minimum de résistivité électrique, que nous avons observées, sont précisément celles des courbes (A) et (B). Les courbes ne présentant aucune symétrie et un minimum très aplati, cette température a été déduite par extrapolation de la courbe des points - milieu des segments, limités par deux points de la courbe situés sur une parallèle à l'abscisse. Nous pensons que cette méthode ne situe la température du minimum de résistivité qu'à $\pm 30^\circ\text{C}$ près. Pour l'échantillon (A) nous avons trouvé 1080°C et pour l'échantillon (B) 850°C .

Nous regrettons, que l'impossibilité de nous procurer des échantillons, prélevés sur des plaques déposées à relativement basse température, nous ait empêché d'étudier la variation de la température du minimum de résistivité en fonction, soit de la température de dépôt, soit de la plus haute température de traitement.

FIGURE N° 26
 Variation de la Résistivité Électrique du pyrocarbone non allié
 en fonction de la température

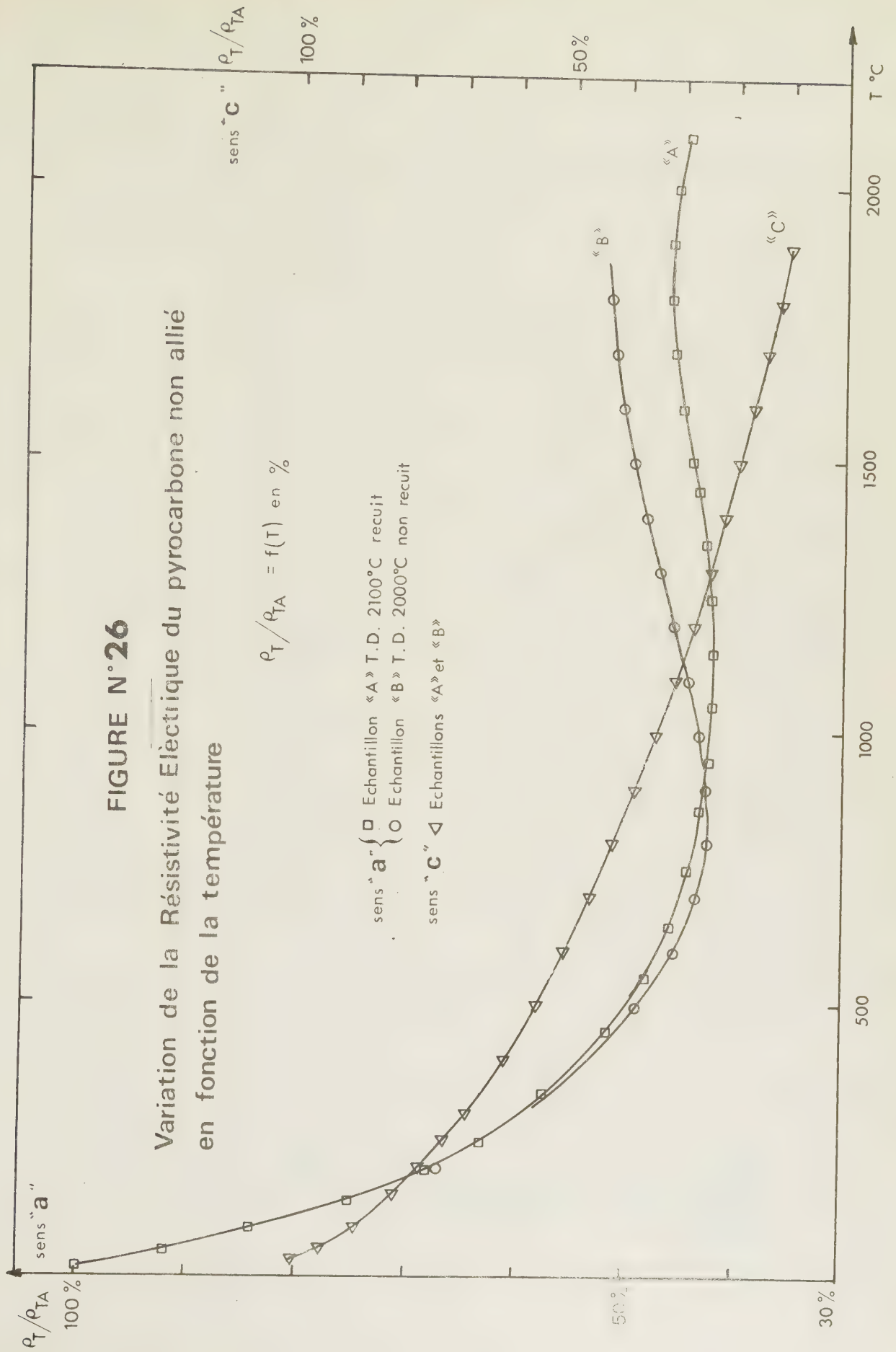
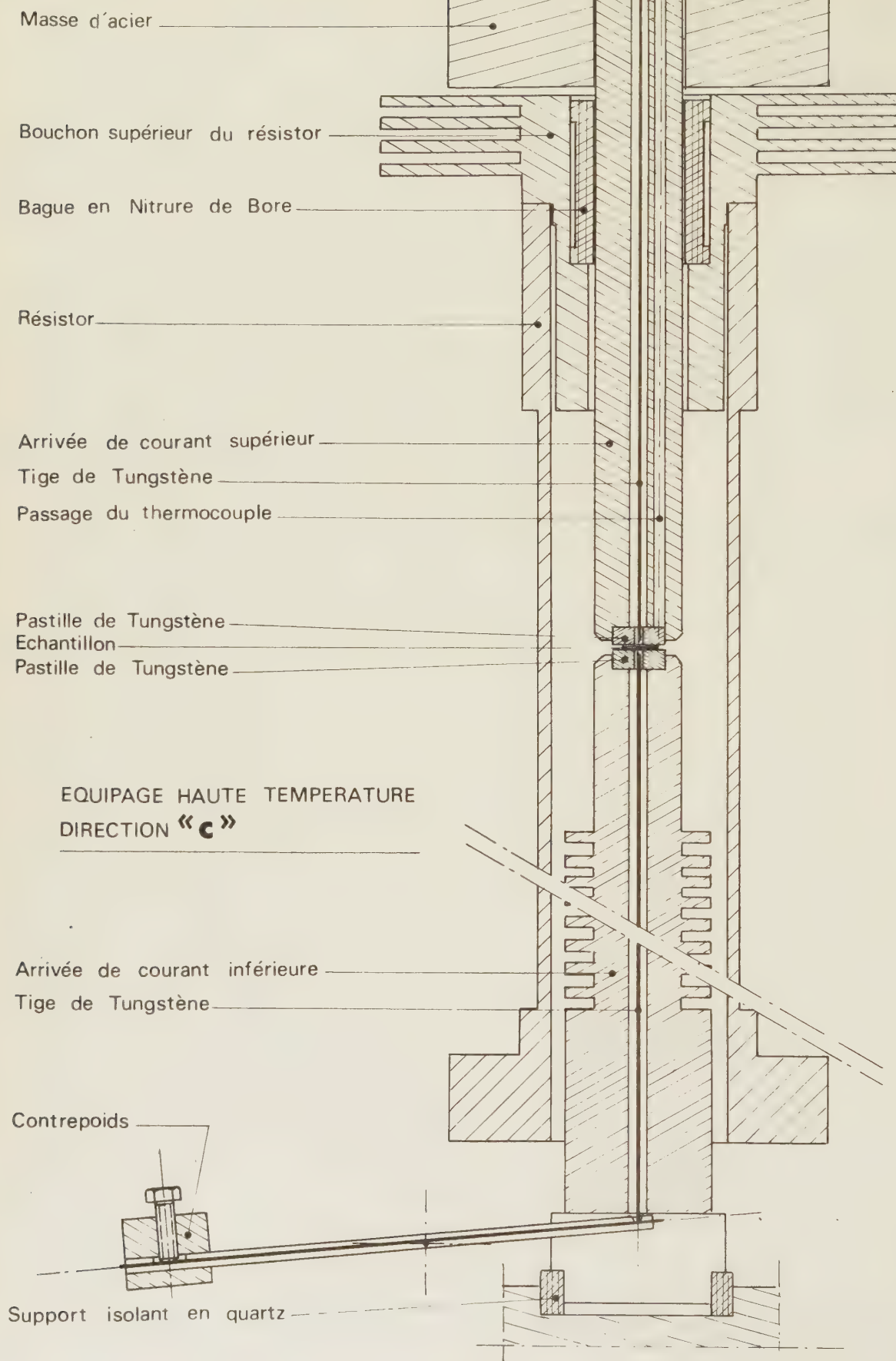


FIGURE N° 27



III C - RESISTIVITE ELECTRIQUE DANS LA DIRECTION "c" A HAUTE TEMPERATURE

1°) Dispositif expérimental à haute température

Les échantillons de pyrocarbone de $10 \times 10 \times 1$ mm, sont ceux dont on a déjà mesuré la résistivité électrique à la température ambiante, dans la direction "c". L'appareillage est représenté sur la fig. 27 p. 86. L'échantillon est serré entre deux pastilles de tungstène, servant d'arrivées de courant. La détection de la différence de potentiel, entre les deux faces de l'échantillon, perpendiculaires à la direction "c", s'effectue par l'intermédiaires de deux pointes fines de tungstène. Celles-ci traversent sans contact les deux pastilles, préalablement percées d'un trou axial de 2 mm de diamètre, de manière à mesurer directement, à l'aide de l'appareillage potentiométrique déjà décrit, la différence de potentiel sur les faces même de l'échantillon. Nous éliminons ainsi toutes causes d'erreur, dues à des variations de résistivité électrique des différents éléments, constituant les arrivées de courant. Comme le courant traversant l'échantillon est régulé, nous sommes certains que la variation de la différence de potentiel que nous observons, n'intéresse bien que le pyrocarbone.

L'arrivée de courant inférieure est en graphite (fig. 27). Elle est percée d'un trou cylindrique axial et de six trous taraudés, placés trois par trois dans deux plans perpendiculaires à son axe. Par ces orifices pénètrent six vis de graphite, qui servent à positionner convenablement un cylindre d'alumine, logé dans ce trou axial. A l'intérieur de celui-ci, coulisse sans jeux une tige de tungstène rectifiée de 1 mm de diamètre, venant appuyer contre l'échantillon. Le cylindre d'alumine est situé dans une zone où la température est inférieure à son point de fusion.

Quelle que soit la dilatation de la tige de tungstène, celle-ci appuie avec une pression constante sur la face inférieure de l'échantillon. Elle est maintenue dans sa position par un système de contrepoids, situé dans la partie froide du four (fig. 27).

L'arrivée de courant supérieure est un cylindre de graphite, guidé lors de son passage dans le bouchon supérieur du résistor, par une bague en nitrure de bore. Cette bague sert également d'isolant électrique, car sa résistivité est élevée même à haute température. Elle serait en effet de l'ordre de $1900 \Omega \text{ cm}$ à 2000°C (69) citée par (70).

A l'intérieur de l'arrivée de courant supérieure, une autre tige de tungstène est également guidée par un tube d'alumine, situé dans une zone de température inférieure à sa température de fusion. C'est le poids seul de la tige de tungstène, qui assure, malgré les dilata-tions thermiques, un contact électrique invariant entre celle-ci et l'échantillon.

Une pièce cylindrique d'acier de 4 kg, centrée sur le cylindre de graphite constituant l'arrivée de courant supérieure, assure la constance de l'effort de serrage de l'échantillon, entre les deux pastilles de tungstène.

Ce système nous a très rapidement donné satisfaction.

2°) Mesure de la température de l'échantillon

Cette fois encore, la température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique W-5 % Rh/W-26 % Rh, dont la soudure chaude est en contact avec la face supérieure de la pastille de tungstène, située à la base de l'arrivée de courant supérieure. La sonde descend à l'intérieur de l'arrivée de courant supérieure, par un trou cylindrique parallèle à l'axe du résistor. Elle est guidée par un tube bifilaire d'alumine dans la partie la moins chaude. Elle est nue dans la partie la plus chaude.

Nous avons eu les mêmes difficultés de concordance, entre les mesures de température effectuées par thermocouple et celles effectuées à l'aide d'un micropyromètre optique, que pour les essais dans la direction "a". Mais la montée en température s'effectuant dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire très lentement, on peut penser que la pastille de tungstène et l'échantillon, sont à des températures sinon égales, du moins proches l'une de l'autre. Nous avons donc décidé d'adopter les valeurs données par le thermocouple.

3°) Résultats des mesures dans la direction "c" à haute température

Nous exprimerons nos résultats sous la forme

$$100 \frac{\rho_T}{\rho_{TA}} = f(T) \quad \text{qui permet les comparaisons.}$$

Toutes les courbes, obtenues sur des pyrocarbones non alliés de même provenance et de température de dépôt variant entre 1980 et 2100°C, sont pratiquement superposables, bien que leurs résistivités électriques à la température ambiante diffèrent (0,787 cm pour l'échantillon (A) et 0,527 cm pour (B).) C'est la raison pour laquelle nous ne représentons sur la figure 26 p.85 qu'une courbe (courbe (C)).

Les dispersions maximum des autres courbes obtenues, autour de la courbe (C) sont de :

$\pm 2,5 \%$ à 600°C

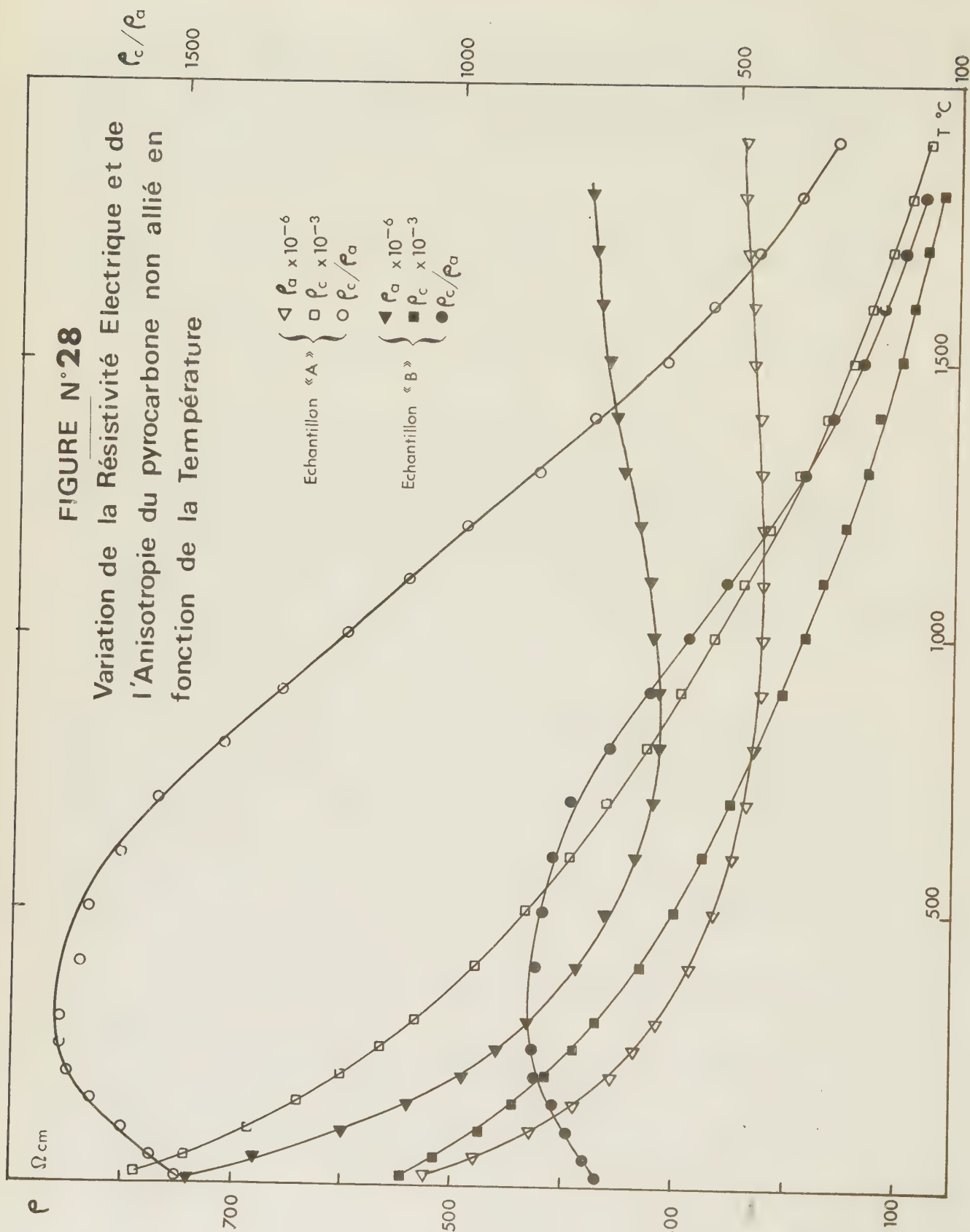
$\pm 2 \%$ à 1000°C

$\pm 1 \%$ à partir de 1500°C

On constate une décroissance monotone de la résistivité électrique, dans la direction "c", en fonction de la température, jusqu'à une valeur 90 % plus faible qu'à la température ambiante.

FIGURE N°28

Variation de la Résistivité Electrique et de l'Anisotropie du pyrocarbone non allié en fonction de la Température



III D - VARIATION DE L'ANISOTROPIE DES RESISTIVITES ELECTRIQUES DU PYROCARBONE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Sur la figure n° 28 p. 90, nous avons tracé les courbes $\rho = f(T)$ dans les deux directions principales des échantillons (A) et (B) connus. Nous en avons déduit pour chacun d'eux la courbe

$$\rho_c / \rho_a = f(T)$$

Ces deux dernières courbes nous montrent, que la variation de l'anisotropie des résistivités électriques, en fonction de la température, passe par un maximum, dont la valeur varie avec le type de pyrocarbone.

Nous trouvons :

$$\text{pour (B)} \quad \rho_c / \rho_a \text{ max} = 859$$

$$\text{pour (A)} \quad \rho_c / \rho_a \text{ max} = 1712$$

soit pratiquement une variation du simple au double.

KLEIN, dans une courbe qu'il ne nous présente que jusque vers 1200°C, trouve environ $\rho_c / \rho_a \text{ max} = 1150^\circ\text{C}$ (13).

Nous remarquons également, sur nos courbes, que pour deux carbones pyrolytiques différents, les maxima se situent vers 300°C. En multipliant les ordonnées des points de la courbe intéressant l'échantillon (B), par un facteur convenable, pour faire coïncider les maxima (en l'occurrence, en multipliant ici par 2), on s'aperçoit que les courbes sont, avec une certaine approximation, superposables.

Il serait alors tentant, de supposer que la variation de l'anisotropie des résistivités électriques, en fonction de la température, pour différents types de pyrocarbone, suit à un coefficient près la même loi de variation.

Mais pour vérifier une telle hypothèse, il serait nécessaire d'effectuer des essais identiques, sur un lot d'échantillons variés, de différentes origines.

RESUME ET CONCLUSION

A la température ambiante, la reproductibilité des mesures de résistivité électrique, sur nos échantillons de pyrocarbone, n'a été atteinte qu'aux prix de nombreux essais. Les difficultés proviennent, de la forte anisotropie d'une part et de la nature du matériau d'autre part.

La précision atteinte nous a permis de constater l'extrême sensibilité de cette variable, qui réagit à la moindre sollicitation de l'état cristallin et ainsi de mettre en évidence, un certain ordre dans l'hétérogénéité du carbone pyrolytique étudié. A savoir, qu'au niveau des premières couches de dépôt, la structure est mieux organisée, la résistivité électrique dans la direction "a" est plus faible et la résistivité électrique dans la direction "c" plus élevée, qu'au niveau des dernières couches. Le rapport des résistivités électriques dans les deux directions principales, augmentent quand l'organisation du réseau devient meilleure.

Par ailleurs, nous avons également étudié l'aspect quantitatif de l'effet sur la résistivité électrique de l'incorporation de bore dans le pyrocarbone. Après avoir essayé d'éliminer celui-ci de nos échantillons, nous avons constaté que leur résistivité électrique n'a pas évolué. Malheureusement nos mesures spectrographiques qualitatives, nous ayant montré que le bore est encore présent, n'autorisent pas une conclusion formelle.

Depuis la température ambiante jusqu'aux environs de 2000°C, nous avons étudié quantitativement l'évolution de la résistivité électrique dans les deux directions principales du carbone pyrolytique, en fonction de la température. Nous nous sommes employés, autant que faire se peut, à éliminer l'interaction des effets de chacune de ces deux directions.

La complexité de ce matériau est grande. L'étude approfondie de ces divers phénomènes, aurait demandé un travail simultané de plusieurs chercheurs, car elle nécessite l'emploi de techniques très diverses.

Il aurait également été souhaitable, d'avoir une plus grande liberté dans la variation des paramètres. Malheureusement, la complexité des techniques de fabrication, ne nous a pas permis d'entreprendre l'élaboration des échantillons.

Tant que les recherches n'auront pas abouti à une meilleure connaissance des liens entre les divers paramètres, aucun d'eux ne pourra, d'une manière certaine, tenir lieu de paramètre de référence.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.E. STAWYER - U.S. Patent, 1880, 229, p. 335
- (2) J. PAPPIS, S.L. BLUM - Journal of the American Ceramic Society 1961
Vol. 44, n°12, p. 592-97
- (3) Malcolm W. RILEY - Materials in design engineering 1962, n° 199, sept.
p. 113-25
- (4) ANNESTAR GARDNER - Product engineering 1962, 22, January p. 72-75
- (5) LANG (F. M.), MAGNIER (P), SELLA (C), TRILLAT (J. J.) - C. R. Acad.
Sc. 1962, t. 254, p. 4114-16 - 2 pl
- (6) LEVY (M), WONG (P) - Journal of the Electrochemical Society 1964, 111,
p. 1088-91
- (7) GLEN A. SLACK - Physical Review 1962, vol. 127 n°3, p. 694-700
- (8) SCALA (S. M.); NOLAN (E. J.) - Recueil des communications présentées au
"5ème Symposium on ballistic missile and space technology" - New-York 1960
p. 31-67
- (9) B. ROSENAU - Bull. Soc. Ceramique 1964, n°62, p. 35-47
- (10) A.R. UBBELOHDE, L.F.C. BLACKMAN, P.H. DUNDAS - Chemistry and
Industry 1959, May 9, p. 595-96
- (11) KLEIN (C. A.), LEPIE (M. A.) - Solid-state Electronics 1964 t. 4, p. 241-52
- (12) R. J. DIEFFENDORF, E. R. STOVER - Metal progress 1962, mai, p. 103-8
- (13) C. A. KLEIN - Review of Modern Physics U.S.A. 1962, n°34, p. 56-79
- (14) L. C. BLACKMAN, G. SAUNDER, A. R. UBBELOHDE - Proc. Roy. Soc.
1961, t. 264, p. 19-40
- (15) L. C. F. BLACKMAN, P. H. DUNDAS, A. R. UBBELOHDE - Proc. Roy. Soc.
1960, vol. 255 A, n°1282, p. 293-306
- (16) S. GROMB - Journal de Chimie Physique 1964, p. 864-77
- (17) A. PACAULT, A. MARCHAND - Journal de Chimie Physique 1960, t. 57,
p. 873-91
- (18) A. R. UBBELOHDE - Proc. 3rd Conference on Carbon - Buffalo 1959
p. 63-68

- (19) J. MERING, J. MAIRE - J. Chim. Phys. 1960, t. 57, 803-14
- (20) B.E. WARREN - J. Chem. Phys. 1934, t. 2, p. 551
- (21) B.E. WARREN - Proc. Sec. Conf. Carbon - Buffalo 1955, p. 49
- (22) J. MAIRE, J. MERING - Proceedings of the fourth Conf. Carbon 1960,
p. 345-50
- (23) Mme E. POQUET - J. Chim. Phys. 1963, n°27, p. 556-585
- (24) E.R. STOVER - Fifth Biennial Conf. Carbon University Park, Pa. 1961
June
- (25) O.J. GUENTERT, S. CVIKEVICH - Fifth Biennial Conf. Carbon University
Park Pa. 1961, June
- (26) C.A. KLEIN - Journal of Applied Physics 1962, vol.33 n°11, p. 3338-57
- (27) C.A. KLEIN, W.D. STRAUB, R.J. DIEFENDORF - Phys. Rev. U.S.A.
1962, t; 15, n°2, p. 468-70
- (28) A.W. MOORE, A.R. UBBELOHDE, D.A. YOUNG - Proc. Roy. Soc. 1964,
t. 280, A , n°1381, p. 153-69
- (29) R. CREMION, J. MAIRE - Rev. Hautes températures et Réfractaires 1964,
t. 1, n°3
- (30) O.J. GUENTERT, S. CVIKEVICH - Acta Crystallogr. 1960, t. 13, p.1059
- (31) A. MARCHAND - Proc. Conf. Carbon 6th, Pittsburg, Pergamon Press
1963, Vol. 1, p. 75-84
- (32) E.G. STEWARD, B.P. COOK - Z. Krystallogr. 1960, t. 114, p.245-56
- (33) E.R. STOVER - Proceedings of the fifth Carbon Conference Pennsylvania
State University - Pergamon Press 1961
- (34) O.J. GUENTERT - J. Chem. Phys. 1962, t. 17, p. 884-91
- (35) O.J. GUENTERT, C.A. KLEIN - Applied Physics Letters 1963, vol.2,
p. 125-27
- (36) O.J. GUENTERT, S. CVIKEVICH - Proceedings of the fifth Conf. Carbon
Pergamon Press - Oxford - New-York 1962, vol. 1, p. 473-84
- (37) O.J. GUENTERT, S. CVIKEVICH - Carbon U.S.A. 1964, t.1, n°3, p.309
- (38) E. POQUET, L. ESPAGNO, R. GAY, H. GASPAROUX - Fac. Bordeaux
Chimie Physique - C.R. Séance du 29.10.62
- (39) R.E. FRANKLIN - Proc. Roy. Soc. 1951, t. 209, p. 196-218

- (40) R.H. BRAGG, M.L. HAMMOND, J.C. ROBINSON, P.L. ANDERSON - Nature (GB) 1963 t. 200 n° 4906, p. 555-7
- (41) C. DAVID, P. SUBLET, A. AURIOL, J. RAPPENEAU,- Carbon 1964, t;2 n° 2 p. 139-48
- (42) J. DELAPLACE, J. HILLAIRET - Rapport C.E.A. n° 2402, 1963
- (43) A.C. BROWN - J. Scientific Instruments 1964, n° 7
Résumé : Mesure Régulation Automatismes 1964, t. 29, n° 12, p. 12
- (44) J.E. ZIMMERMAN - Rev. Sci. Instrum. U.S.A. 1961, t. 32 n° 4, p. 402-5
- (45) J. LAPLUME - L'onde électrique 1955, t. 35, n° 335, p. 113-25
- (46) J.K KENNEDY - Rev. Sci. Instrum. U.S.A. 1962, t. 33, n° 7, p. 773-5
- (47) J.D. WASSCHER - Philips Res. Rep. Netherl. 1961, t. 16, n° 4, p. 301-6
- (48) Stanley RUSH .- J. Res. Nation. Bur. Stand, Engng. Instrum. U.S.A. 1962, t. 66, n° 3, p. 217-22
- (49) Note de M. L. SICARD transmise par M. L. NEEL, C.R. Acad. Sci. t. 258 p. 3443-44, 1er avril 1964
- (50) A.O.I.P. Département Mesures : Manuel d'emploi Potentiomètre P.12
- (51) D.B. FISCHBACH - Phys. Rev. 1961, t. 123, p. 1613-14
- (52) A.R. UBBELOHDE - Fifth Conference on Carbon - p. 1-7
- (53) MM. MAILLARD-HERBERT - Société "Le Carbone Lorraine" Rap. n° 2862, 1965
- (54) C.A. KLEIN - Fifth Carbon Conference p. 11-25
- (55) W. PRIMAK - Phys. Rev. 1956, t. 103, p. 544
- (56) W. PRIMAK, L.H. FUCHS - Phys. Rev. 1954, t. 95, p. 22-30
- (57) D.E. SOULE - Fifth Carbon Conference p. 13-21
- (58) W.D. STRAUB, C.A. KLEIN - Bull. Am. Phys. Soc. 1962, t. 3, p. 191
- (59) C.A. KLEIN - Bull. Am. Phys. Soc. 1962, t. 3, p. 191-2
- (60) F. TOMBREL - Société "Le Carbone Lorraine" - Communication présentée à la Réunion Annuelle du G.F.E.C. Châlles les Eaux, 28-29 sept. 196
- (61) F. TOMBREL - Rev. Hautes Températures et Réfractaires 1965, t. 2, p. 97-110
- (62) A.W. MOORE, A.R. UBBELOHDE, D.A. YOUNG - Chem. and Industry (G.B.) 1962, n° 24, p. 1059-60

- (63) W.W. TYLER, A.C. WILSON - Phys. Rev. 1953, t. 89, p. 870-5
- (64) A.R. UBBELOHDE, J. ORR - Nature Lond. 1957, t. 159, p. 193-4
- (65) G. RUPPRECHT, A.I. MLAVSKY, P. SMAKURA - Bull. Am. Phys. Soc. 1963
t. 8, n°4, p. 337
- (66) C.A. KLEIN, M.P. LEPIE, S.M. ZALAR - Bull. Am. Phys. Soc. 1963, t. 8,
n°5, p. 498
- (67) F. DAVOINE, R. SCHLEY, M. VILLAMAYOR - C.E.A. Rapport n° 2481,
Août 1964
- (68) R.L. FARROW, A.P. LEVITT, S.T.A.R., U.S.A., 1965, t. 3, n°1, p. 42
- (69) E. PODSZUS, ZTSCHR - Angew. Chem. 1917, vol. 30, n°1, p. 156
- (70) G.R. FINLAY, G.H. FETTERLEY - Ceramic Bulletin 1952, vol. 31, n°4, p.141-43

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	
A) Structure du cristal parfait de graphite	5
B) Structure des carbones	6
C) Structure et texture du carbone pyrolytique	8
<u>CHAPITRE II</u>	
<u>Résistivité électrique à la température ambiante dans les deux directions principales du carbone pyrolytique</u>	
A) Considérations communes aux deux directions	15
B) Résistivité électrique dans la direction "a"	20
C) Résistivité électrique dans la direction "c"	47
D) Variation du rapport des résistivités électriques des deux directions principales	59
E) Résistivité électrique des alliages pyrocarbone-bore	61
<u>CHAPITRE III</u>	
<u>Résistivité électrique du carbone pyrolytique à haute température</u>	
A) Méthode et appareillage commun aux mesures dans les deux directions principales	67
B) Résistivité électrique dans la direction "a"	79
C) Résistivité électrique dans la direction "c"	87
D) Variation de l'anisotropie des résistivités électriques en fonction de la température	91
<u>RESUME et CONCLUSION</u>	93

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PERTES DIELECTRIQUES DANS LES SOLIDES

Vu,

Les Membres du Jury,

C. EYRAUD

Président

L. EYRAUD)

L. SICARD)

M. CHEVRETON)

Examineurs

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 11 février 1966

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

